

**Сибирское отделение Российской академии наук  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Научный совет по катализу ОХНМ РАН  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

**VII РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"  
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)**

**VII CONFERENCE  
"MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS"**

**ABSTRACTS**

**Volume I**

Новосибирск-2006

## CONFERENCE ORGANIZERS

- ❑ St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg
- ❑ Scientific Council on Catalysis RAS
- ❑ Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Moscow
- ❑ Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk
- ❑ Lomonosov Moscow State University, Moscow
- ❑ Russian Foundation for Basic Research, Moscow
- ❑ St. Petersburg State University, St. Petersburg
- ❑ International Science and Technology Center, Moscow
- ❑ Russian Mendeleev Chemical Society, St. Petersburg Department
- ❑ JSC “Spectroscopy Systems”, Moscow



УПРАВЛЯЮЩАЯ КОМПАНИЯ  
**СОЗВЕЗДИЕ**

## PROGRAM COMMITTEE

A. Aboukaïs	University of Littoral-Côte d'Opale, Dunkerque, France
A. Bell	University of California, Berkeley, USA
Yu.N. Bubnov	Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow
V.B. Kazansky	Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow
O.V. Krylov	Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow
B.N. Kuznetsov	Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk
A.L. Lapidus	Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow
V.L. Likholobov	Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk
I.I. Moiseev	Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow
Yu.B. Monakov	Institute of Organic Chemistry, Ufa
B.E. Nieuwenhuys	Leiden University, Leiden, The Netherlands
G.I. Panov	Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk
N.A. Plate	Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow
A.Ya. Rozovskii	Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow
A.I. Rusanov	St. Petersburg State University, Russian Mendeleev Chemical Society, St. Petersburg Department
R. Schlögl	Fritz-Haber-Institute, Berlin, Germany
G.F. Tereszhenko	St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg
G.A. Tolstikov	Presidium RAS, Moscow

## **ORGANIZING COMMITTEE**

Chairmen: - V.N. Parmon,  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
- V.V. Lunin,  
Lomonosov Moscow State University, Moscow

Vice-Chairmen: - V.A. Sobyenin,  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
- I.I. Ivanova,  
Lomonosov Moscow State University, Moscow

B.S. Balzhinimaev Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
V.I. Bukhtiyarov Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
S.S. Ivanchev St. Petersburg Department, Boreskov Institute of  
Catalysis SB RAS  
Z.R. Ismagilov Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
L.M. Mitina ISTS, Moscow  
V.A. Sadykov Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
E.A. Tropp St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg

Conference secretariat: - L.Ya. Startseva  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk,  
- N.N. Kuznetsova  
Lomonosov Moscow State University, Moscow,  
- E.S. Lokteva  
Lomonosov Moscow State University, Moscow,  
- T.F. Pimenova  
St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg

# **PLENARY LECTURES**



## ENZYME CATALYTICAL SITES: BIOINFORMATICS, STRUCTURE AND MODES OF ACTION

**Varfolomeyev S.D.**

N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, RAS, Moscow, Russia  
Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: sdvarf@enz.chem.msu.ru

The modes of action of enzyme catalytical sites are discussed on the basis of modern methods of bioinformatics, structural analysis as well as molecular and quantum mechanics modeling.

The methods of bioinformatics permit researchers to reveal the general properties of enzymes and of their active sites as well as to deepen our insight into the phenomenon of biological catalysis.

The major structural paradox of enzymatic catalysis is the fact that the giant quantity of enzymatic reactions, using actually an infinite quantity of proteins, differing in the primary structure, is based on the use of a quite limited number of sites in general.

Comparison of the primary sequences of a large group of enzymes of various classes helped reveal some unobvious principles of formation of enzyme catalytic sites. Upon a great structural variety of enzymes of given catalytic activities, about 5% positions are strictly conservative. The amino acids forming the catalytic site are always manifested as conservative with the Shannon entropy diminishing to zero. The catalytic sites are formed by acids and bases. In this case, the aspartic acid most frequently occurs in the active site. An unexpected fact is that the most important amino acid, most frequenting as conservative, is glycine. The author discusses the role of glycine in formation of three-dimensional structure of the active site. The phenomenon of the structural unity in forming-up the catalytic sites is manifested in comparison, with hydrolases, of active sites of enzyme other than hydrolases. Activation of molecular reactive centers by enzymes of other classes proceeds by the same nucleophile – electrophile mechanisms as participation of hydrolases, often with the use of the same three-dimensional structures.

The disclosed regularities are illustrated by a great number of examples of reactions involving oxido-reductases, synthetases and isomerases.

Some results were obtained using the methods of molecular dynamics and molecular mechanics.

Development of ideas about molecular modes of action of enzymes in the “classical” approximation is based on qualitative notions of contemporary chemistry, such as

## **PL-1**

“nucleophily”, “electrophily”, dipole moment, etc. The methods of quantum chemistry become the background for the present-day quantitative research in the field of molecular nature of enzymatic catalysis. The methods of bioinformatics afford one to reveal the most essential moiety of the protein molecule, forming the catalytic site, as well as to identify the group of atoms, the quantum-chemical description of which afford the study of the reaction elementary acts. The methods of quantum mechanics and the sets of programs for quantum chemistry, based on them, afford the adequate description of the processes of chemical activation of molecules and the pathway from substrate to product with participation of enzyme catalytic groups. The quantum – chemical calculations, based on the use of fundamental equations and fundamental constants, are the extremely objective criteria in choosing the reaction mechanism.

The quantum-chemical calculations of reaction mechanisms are discussed by the example of some “typical” catalytic sites.



**INVESTIGATION OF REDOX REACTIONS MECHANISM: POTENTIAL IMPACT ON CATALYST DESIGN. CASE STUDY OF HYDROGEN PRODUCTION AND PURIFICATION ON CERIA-BASED MATERIALS**

**Mirodatos C., Sadykov V.A.<sup>1</sup>**

Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2 avenue Albert Einstein, F-69626, Villeurbanne Cedex, France

<sup>1</sup>Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: Claude.Mirodatos@catalyse.cnrs.fr

In general, the key information for understanding a complex heterogeneous (gas/solid) catalytic process is to have access to the effective role of the surface by identifying and quantifying surface active sites and active adspecies coverage under steady-state operating conditions. Among the most efficient techniques for accessing these data, *in operando* spectroscopies like DRIFT allow direct visualisation of surface occupancy, but often only the most abundant and stable, therefore the less active adspecies or even simple reaction spectators are detected [1, 2]. Another powerful technique is transient kinetics analysis that is carried out by allowing the reaction to reach steady-state, *i.e.*, under adsorption-desorption-reaction equilibrium, and then applying a stepwise change of feed gas concentration or even better isotopic gas composition. The latter is known as steady-state isotopic transient analysis (SSITKA) [3]. The analysis of the transient responses enables a quantitative determination of the concentrations of adsorbed active intermediates species, as well as their rates of formation and consumption, revealing the main elementary steps on the catalyst surface. Finally, the conventional kinetic analysis under steady-state conditions where kinetic data are acquired by varying P, T and W/F conditions and then modelled according different sets of rate equations also permits to determine surface concentrations. This approach consists of constructing a scheme of the reaction mechanism based on plausible elementary steps among which one (or sometimes several) is designated to be the rate-determining step. All other steps are assumed to be in quasi-equilibrium. The sorption of reactants and products is assumed to take place according to a model of adsorption such as the Langmuir isotherm. Once the parameters of the rate equation have been estimated through regression analysis of the experimental data, the use of the sorption model and a site balance allows calculating the surface coverage of the intermediate species. However, often the drawback of challenging discrimination between several close models or coupled variables may lead to major uncertainties in operating surface description.

## PL-2

This presentation will focus on the way to access to a qualitative/quantitative active surface description obtained from the above mentioned methodologies in order to converge towards more advanced and consolidated mechanisms.

The chosen application domain is the production and purification of hydrogen on ceria-based materials for which both laboratories have carried out a large range of physico-chemical, kinetic and mechanistic investigations.

Ceria-based mixed oxides ( $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y$ ) are versatile solid oxygen exchangers. At high temperatures (400–800°C) the redox cycle  $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$  facilitates oxygen storage and release from the bulk fluorite lattice. When combined with noble or non noble metal particles, this makes them ideal candidates for catalytic and/or electrocatalytic oxidation applications such as natural gas partial oxidation into syngas (POX) for feeding solid-oxide fuel cells. However, the *surface* redox chemistry of ceria is sensitive even at low temperatures to crystal structure defects, which can be tuned by substituting some of the Ce cations with ions of different size and/or charge [4, 5]. In that low T domain, other reactions related to fuel cell technology (especially proton-exchange membrane –PEM- cells) are particularly attractive for small-scale domestic and automotive applications. As such, hydrogen enrichment and purification by water gas shift (WGS) and CO preferential oxidation (PrOx) aim at decreasing the CO concentration in hydrogen below 10 ppm, as required for steady-state operation of PEM FC.

In the case of platinum catalysts supported on mixed oxides the rate of oxygen supply from the support may determine the rate of methane oxidation and especially the selectivity towards syngas. In addition, it is known that among the various supports able to provide active oxygen species,  $\text{CeO}_2$  based solid solutions are capable themselves to oxidize both  $\text{CH}_4$  and CO even in the absence of gas phase oxygen, at least for a transient period [6, 7]. The exact and respective role of the metal and of the support (as oxygen generator either from gaseous oxygen or water) as a function of the applied operating conditions has to be clearly identified in order to design improved materials able to be both highly active and selective over a wide range of operating conditions, as required for any commercial application.

In this presentation, the effects of doping ceria supports of platinum catalysts for the three reactions:  $\text{CH}_4$  POX, CO PrOx in the presence of  $\text{H}_2$ , WGS/RWGS are investigated by transient kinetics and *in operando* DRIFT analysis. On the basis of the observed transient responses, different reaction schemes are proposed. Modelling of the experimental responses according to these schemes is used to validate or reject the respective models, depending on the fitness between calculated and experimental transient curves.

As a complementary approach, the development of new ceria based material using high-throughput methodology is presented, as a fast strategy for extracting mechanistic information from primary screening procedure [8].

Support by RFBR-CNRS Grant 05-03-34761 is gratefully acknowledged

#### References :

- 1 E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev, L.G. Pinaeva, V.B. Goncharov, B.S. Bal'zhinimaev, C. Chupin, C. Mirodatos, *J. Catal.* 201 (2001) 159.
- 2 E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev, L.G. Pinaeva, V.B. Goncharov, B.S. Bal'zhinimaev, C. Chupin, J. Pérez-Ramírez, C. Mirodatos, *J. Catal.*, 225 (2004) 179.
- 3 C. Mirodatos, *Catal. Today* 9 (1991) 83.
- 4 H. Borchert, Yu. Borchert, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, E. A. Paukshtis, V. I. Bukhtiyarov, and V. A. Sadykov, *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 20077-20086
- 5 H. Borchert, Yu. Frolova, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, S. N. Trukhan, V. P. Ivanov, E. A. Paukshtis, V. I. Bukhtiyarov, and V. A. Sadykov, *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 5728-5738.
- 6 V.A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, Yu. V. Frolova, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V.A. Rogov, V. S. Muzykantov, L.G. Pinaeva, E. Sadovskaya, Yu. A. Ivanova, E. A. Paukshtis, N.V. Mezentseva, V.N. Parmon, S. Neophytides, E. Kemnitz, K. Scheurel, C. Mirodatos, A.C. van Veen. Proc. 6 International Workshop on Catalytic Combustion (P. Forzatti, G. Groppi, P. Ciambelli and D. Sannino, Eds.), Sept. 11-14, 2005, Ischia, Italy, V. 1, p. 94-98.
- 7 V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, R. V. Bunina, G. M. Alikina, S. F. Tikhov, T. G. Kuznetsova, Yu. V. Frolova, A. I. Lukashevich, O. I. Snegurenko, N. N. Sazonova, E. V. Kazantseva, Yu. N. Dyatlova, V. V. Usol'tsev, I. A. Zolotarskii, L. N. Bobrova, V. A. Kuz'min, L. L. Gogin, Z. Yu. Vostrikov, Yu. V. Potapova, V. S. Muzykantov, E. A. Paukshtis, E. B. Burgina, V. A. Rogov, V. A. Sobyenin, and V. N. Parmon. *Kinetics and Catalysis*, Vol. 46, No. 2, 2005, pp. 227–250.
- 8 D. Tibiletti, E. A. (Bart) de Graaf, G. Rothenberg, D. Farrusseng and C. Mirodatos, *J. Catal.* 225/2 (2004) 489-497.

**NOBLE METALS CONTAINING CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION**

**Damyanova S., Petrov L.**

Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria  
E-mail: petrov@ic.bas.bg

The conversion of hydrocarbons to hydrogen and syngas will play an important role in the 21<sup>st</sup> century ranging from large gas to liquid plants and hydrogen plants for refineries to small units providing hydrogen for fuel cells. The forecasts show that hydrogen will become a major source of energy in the future. Hydrogen is “the fuel of the future”. It is an environmentally attractive and clean fuel, potentially non-polluting, inexhaustible, efficient and cost attractive fuel for different energy demands. Hydrogen can be produced from a number of sources, including biomass [1], coal [2], solar energy [3], etc. The combustion of hydrogen in air does not produce CO<sub>2</sub> as co-product, however when the hydrogen is produced from fossil fuels it is an indirect source of CO<sub>2</sub>. Therefore, the use of the H<sub>2</sub> as a fuel strongly depends on the method by which it is produced. The efforts are dedicated to develop of environmental benign and economically competitive H<sub>2</sub> production technologies and systems to meet the energy needs.

The natural gas accounts almost 50% of the world’s feedstock for H<sub>2</sub> production. CH<sub>4</sub>, which is the main component of natural gas, is widely used – cheap, widespread and accessible. The main processes used for hydrogen production from methane are: steam reforming, dry reforming, partial oxidation and autothermal reforming of methane. The steam reforming of natural gas provides the cheapest source of industrial hydrogen.

Among the various fuels, which can be converted to hydrogen to be used in fuel cells for mobile and stationary applications, alcohols are highly promising candidates, because they are easily decomposed in the presence of water and generate H<sub>2</sub>-rich mixtures. Ethanol, which could be produced in large quantities from biomass, was used in not very successfully in some countries as a renewable motor fuel; however it is considered as one of the most promising sources of hydrogen [4].

The catalysts are playing the most critical role in the ultimate development of reforming processes for hydrogen production. One of the main problems of reforming catalysts is their fast deactivation due to the formation of coke. There are continually improvements of the qualities of reforming catalysts. The parameters responsible for enhancement of the catalytic performances include the catalyst composition, type of the catalyst support, and process

parameters. Another strategy has been used to circumvent this problem is to design catalysts with components able to store or release oxygen during reaction conditions.

The conventional catalysts used in the industrial reforming processes are alumina-supported Ni catalysts due to their low price and high conversion. However, the main problem of Ni catalysts is their low stability because of carbon deposition and metal sintering under operating conditions. Nevertheless, numerous effective nickel-containing catalysts for reforming processes have been developed by incorporation on suitable supports, such as using alkali and alkaline earth oxides or mixed oxides. It has been proved that the passivation of Ni-containing catalysts with sulphur [5] greatly affects the cooking tendency.

Compared with the non-noble metal catalysts the noble metal catalysts exhibit excellent activities and selectivity, and higher stability, due to lower sensitivity to carbon deposition [6, 7]. Comparing the catalysts based on nickel, ruthenium, rhodium, palladium, iridium, and platinum it has been found that noble metal catalysts show high selectivity for carbon-free operation during reaction of methane reforming with carbon dioxide. However, the major drawback of the noble metal catalysts is their high cost and limited availability, which restrict their potential use in the industrial processes. Therefore, the modification of Ni-based catalysts by small amount of noble metal can result in a non-expensive bimetallic supported system assuring both high activity of the catalyst and its low carbon deposition.

#### References:

- 1 Deluga, G.A., Salge, J.R., Schimidt, L.D., Verykios, X.E., Science 303, 993 (2004)
- 2 D. Gray, G. Tomlinson, in: Proc. 29 Int.Conf. Coal Utilization & Fuel Systems 2 (2004) 831.
- 3 J.M. Bockris, Int. J. Hydrogen Energy 24 (1999) 1.
- 4 Deluga, G.A., Salge, J.R., Schimidt, L.D., Verykios, X.E., Science 303, 993 (2004) 5.
- 5 K. Asami, T. Fujita, K.I. Kusakabe, Y. Nishiyama, Y. Ohtsuka, Appl. Catal. A: Gen. 126 (1995) 245.
- 6 S. Damyanova, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A: Gen. 253 (2003) 135.
- 7 R.B.A., S. Damyanova, G. Gouliev, L.Petrov, J.M.C.Bueno, C.M.P.Marques, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5349.

## KINETICS AND MECHANISM OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO<sub>x</sub> WITH HYDROCARBONS UNDER LEAN CONDITIONS

**Murzin D.Yu.**

Åbo Akademi University, Turku/Åbo, Finland

E-mail: dmurzin@abo.fi

Lean-burn gasoline and direct injected common rail turbo charged diesel engines have significant fuel economy benefits compared to stoichiometric gasoline engines. However, the full worldwide expansion of such engines is hindered by the difficulties in effective NO<sub>x</sub> and particulate removal. In exhaust gas cleaning, the catalyst has to operate under highly transient conditions. A wide temperature range (100-600°C), presence of high amount of water (12 %), a need for almost zero pressure drop simultaneously with extremely high flow rates (GHSV up to 200 000 h<sup>-1</sup>) and ability to catalyse oxidation reactions and reduction of NO<sub>x</sub> under highly oxidising conditions at the same time, are challenges hardly met in any other field of catalysis.

Three major catalytic techniques are widely proposed and used for removal of NO<sub>x</sub> emissions from lean-burn and diesel operated vehicles: NO<sub>x</sub>-storage, urea- and hydrocarbons (HC) selective catalytic reduction (SCR). Each of these techniques have significant disadvantages such as sulphur sensitiveness and regeneration requirements of NO<sub>x</sub>-storage materials, infrastructure issues and formation of ammonium nitrate (at low temperatures) for urea-SCR and low temperature activity of HC-SCR catalysts. The presentation will focus on HC-SCR over Ag/alumina, which has been proven to be the most active and stable catalyst. In particular catalyst preparation, characterization, reaction mechanism and kinetics, importance of gas-phase reactions as well as beneficial effect of hydrogen will be addressed [1-9]. The gathered knowledge led to a cascade concept of exhaust pipes, which was confirmed in a full scale vehicle verification test.

### References:

- 1 K. Arve, K. Svennerberg, F. Klingstedt, K. Eränen, L. R Wallenberg, J.-O. Bovin, L. Čapek, D. Yu. Murzin, *Journal of Physical Chemistry B* (in press).
- 2 K. Arve, F. Klingstedt, K. Eränen, L.-E.Lindfors, D.Yu. Murzin, *Catalysis Letters*, **2005**, *105*, 133.
- 3 K. Arve, F.Klingstedt, K.Eränen, J.Wärnå, L.-E.Lindfors, D.Yu.Murzin, *Chemical Engineering Journal*, **2005**, *107*, 215.
- 4 K. Arve, E.A.Popov, F. Klingstedt, K. Eränen, L.-E.Lindfors, J. Eloranta, D.Yu. Murzin, *Catalysis Today*, **2005**, *100*, 229.
- 5 K. Arve, E.A.Popov, M. Rönholm, F. Klingstedt, J. Eloranta, K. Eränen, D. Yu. Murzin, *Chem. Eng. Science*, **2004**, *59*, 5277.
- 6 K. Eränen, L.-E.Lindfors, F. Klingstedt, D.Yu.Murzin, *Journal of Catalysis*, **2003**, *219*, 25
- 7 K. Arve, L. Capek, F. Klingstedt, K. Eränen. L.-E. Lindfors, D.Yu. Murzin, J. Dedecek, Z. Sobalik, B. Wichterlova, *Topics in Catalysis* , **2004**, *30-31*, 91.
- 8 K. Eränen, F. Klingstedt, K. Arve, L.-E.Lindfors, D. Yu. Murzin, *Journal of Catalysis*, **2004**, *227*, 328.
- 9 L.-E. Lindfors, K. Eränen, F. Klingstedt, D.Yu. Murzin, *Topics in Catalysis*, **2004**, *28*, 185.

## CATALYSIS IN IONIC LIQUIDS

**Hardacre C.**

School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University, Belfast, UK

E-mail: c.hardacre@qub.ac.uk

Ionic liquids are versatile solvents for both heterogeneously and homogeneously catalysed reactions. A wide range of reactions have been demonstrated from liquid phase reactions such as Diels-Alder and aldol transformations as well as liquid-gas reactions such as hydrogenations and oxidations. This paper illustrates this range of reactions with a focus on the difference between ionic liquids and molecular solvents; the mechanisms of the processes and the recyclability of the ionic liquid and catalyst system.

Ionic liquids have been studied extensively as clean solvents for a wide range of chemistry. This interest is a direct result of the diverse physical properties which these liquids have and the way in which they may be systematically varied, for example the density, viscosity and water miscibility. Since they also have effectively zero vapour pressure this makes them ideal engineering solvents for reactive chemistry, allowing direct distillation from the solvent and simple solvent recycle without the production of VOC's.<sup>1</sup> A wide range of reactions have been performed in ionic liquids to date including alkylations,<sup>2</sup> C-C bond coupling reactions,<sup>3-5</sup> polymerisations,<sup>6-8</sup> hydrogenations,<sup>9, 10</sup> hydroformylation,<sup>11</sup> and alkoxy-carbonylation.<sup>12</sup> These reactions have been extensively reviewed.<sup>13</sup> Many of the reactions reported in ionic liquids are catalytic, using homogeneous, enzyme and heterogeneous catalysts with the vast majority using homogeneous. This paper describes a range of catalytic processes using homogeneous and heterogeneous catalysts as well as utilising the ionic liquid as a catalyst.

Despite the large number of reactions performed in ionic liquids, few have demonstrated that the ionic medium has a positive effect on the enantioselectivity for asymmetric transformations. The majority of studies concerning catalytic enantioselective reactions have used the ionic liquid in combination with a molecular co-solvent. In many cases no beneficial effect on the enantioselectivity compared with the conventional media is found although the recyclability of the catalyst is improved. In contrast, we have demonstrated that ionic liquids can not only significantly increase the rate of platinum catalysed asymmetric Diels-Alder reactions and the recyclability of the catalyst but also allow high enantioselectivities to be achieved without the need to recourse to low temperatures.<sup>14</sup> Using conformationally flexible inexpensive ligands the ionic liquid slows the rate of racemisation of the catalyst compared with dichloromethane, increasing the enantioselectivity achieved. This system also allows for

## PL-5

the possibility of performing semi-continuous reactions and therefore scale-up is enabled. In gas-liquid-solid reactions ionic liquids have been shown to be highly selective solvents for the C=C double bond hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes to the corresponding saturated aldehyde.<sup>15</sup> By changing the anion of the ionic liquid or the temperature at which the reaction is performed, it is possible to vary the selectivity and selectivities close to 100 % are possible when using a Pd/C catalyst although the rate is slower than in conventional organic media. Similarly high selectivity has been demonstrated using Pt/graphite catalysts in an ionic liquid media for the conversion to the unsaturated alcohol. The ionic liquid system also facilitates facile organic solvent extraction or vacuum distillation of the product phase without the removal of the catalyst and the system shows good recyclability.

For the hydrogenation reactions, the catalysis is truly heterogeneous; however, the use of a zeolite in the ionic liquid is likely to be homogeneously catalysed. The Friedel-Crafts benzoylation of anisole has been successfully carried out in  $[\text{NTf}_2]^-$  based ionic liquids using a range of zeolites.<sup>16</sup> This reaction is thought to proceed *via* a homogeneous mechanism, catalysed by  $\text{HNTf}_2$ , generated *in-situ* by the exchange of the cation from the ionic liquid with the acid proton on the zeolite. The efficiency of this exchange is shown to be temperature and ionic liquid dependent. With  $[\text{C}_8\text{py}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  and  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OTf}]$  no reaction occurs indicating that insufficient concentrations of acids are generated in these cases to facilitate the reaction. However  $[\text{P}_{66614}][\text{NTf}_2]$  does not support sodium exchange and  $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$  only exchanges to a small extent and neither therefore facilitate the reaction. The amount of acid generated at the reaction temperature (80 °C) has been quantified using titration and sodium exchange experiments with both methods giving comparable results which correlate well with kinetic data.

The “zeolite” catalysed benzoylation of anisole has been compared with a homogeneously catalysed process using metal triflate and bistriflimides as well as a binary ionic liquid based on  $\text{InCl}_3$  and a chloride ionic liquid. The zeolite catalysed process had the quickest rate; however, it was only recyclable with recalcination of the solid at 500 °C. The homogeneously catalysed reactions also showed good rates of reaction and were active for a wide range of substrates. This system was poorly recyclable and the isolated yields low. The chloroindate(III) ionic liquids were also found to be a versatile reaction media for a wide range of Friedel-Crafts acylation reactions. In addition, the system is catalytic and totally recyclable, using an aqueous workup, with no leaching of the indium into the product phase.<sup>17</sup>



A combination of homogeneous and heterogeneous catalysts has been used to facilitate the one-pot synthesis of the fungicide Fenpropimorph *via* a Heck reaction or an aldol condensation and then a reductive amination reaction.<sup>18</sup> Although both Heck and aldol processes proceed efficiently in the ionic liquid only the aldol pathway may be recycled. By using the amine catalyst from the aldol condensation as the reagent in the subsequent reductive amination reaction a highly atom efficient process is possible. A versatile multistep catalytic synthesis using a single ionic liquid is possible with the ionic liquid able to be easily recycled. In contrast using conventional molecular solvents, the separation is more difficult and requires evaporation and recondensation of the solvent.

## References:

- 1 M. Freemantle, *Chem. Eng. News* 1998, **76**, 32 March 30; J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Clean products and processes I*, 1999, 223.
- 2 C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh and J. H. Chio, *Chem. Commun.*, 2000, 1695.
- 3 C. J. Mathews, P. J. Smith and T. Welton, *Chem. Commun.*, 2000, 1249.
- 4 A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac and K. R. Seddon, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 997.
- 5 C. deBellefon, E. Pollet and P. Grenouillet, *J. Mol. Catal.*, 1999, **145**, 121
- 6 A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, S. A. F. Bon and K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, 2000, 1237.
- 7 M. F. Pinheiro, R. S. Mauler, R. F. deSouza, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2001, **22**, 425.
- 8 C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. P. Katdare and K. R. Seddon, *Green Chem.*, 2002, **4**, 143.
- 9 Y. Chauvin, L. Mussman and H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2698.
- 10 P. J. Dyson, D. J. Ellis and T. Welton, *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 705; P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker and T. Welton, *Chem. Commun.*, 1999, 25.
- 11 P. W. N. M. vanLeeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek and P. Dierkes, *Chem. Rev.*, 2000, 100.
- 12 D. Zim, R. F. deSouza, J. Dupont and A. L. Monteiro, *Tet. Lett.*, 1998, **39**, 7071.
- 13 For example, T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071, C. M. Gordon, *Appl. Catal.*, 2002, **A222**, 101; D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, and E. Min, *Catal. Today*, 2002, **1**, 2654; R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2001, 2399; J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667; *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. T. Welton and P. Wasserscheid, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- 14 S. Doherty, P. Goodrich, C. Hardacre, H.K. Luo, D.W. Rooney, K.R. Seddon and P. Styring *Green Chem.* 2004, **6**, 63.
- 15 K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D.W. Rooney, *Green Chem.*, 2003, **5**, 448.
- 16 C. Hardacre, S.P. Katdare, D. Milroy, P. Nancarrow, D.W. Rooney and J.M. Thompson, *J. Catal.*, 2004, **227**, 44.
- 17 M.J. Earle, U. Hakala, C. Hardacre, J. Karkkainen, B.J. McAuley, D.W. Rooney, K.R. Seddon, J.M. Thompson and K. Wahala, *Chem. Commun.*, 2005, 903.
- 18 P.N. Davey, S.A. Forsyth, H.Q.N. Gunaratne, C. Hardacre, A. McKeown, S.E.J. McMath, D.W. Rooney, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 2005, **7**, 224; S.A. Forsyth, H.Q.N. Gunaratne, C. Hardacre, A. McKeown and D.W. Rooney, *Org. Proc. Res. Dev.*, 2006, **10**, 94.

**MULTINUCLEAR NMR IMAGING IN CATALYTIC RESEARCH:  
RECENT DEVELOPMENTS AND FUTURE PROSPECTS****Koptyug I.V.**

International Tomography Center, Novosibirsk, Russia

E-mail: koptyug@tomo.nsc.ru

NMR imaging (MRI) is one of the most powerful non-destructive imaging techniques developed to date. The important advantage of MRI is the diverse nature of image contrast, which makes MRI probably the most versatile toolkit for a broad range of applications, including those in chemical engineering and catalysis. While significant progress has been achieved in this field lately, the potential of the method for applications in chemical engineering and catalysis is far from being exhausted, and novel applications continue to emerge. The results to be presented are intended to demonstrate that the amount of detail the MRI technique is able to provide is unprecedented, and thus such applications can drastically advance the knowledge needed to develop novel, highly efficient and environmentally safe technological processes.

**Direct visualization of multiphase catalytic processes.** This is a relatively new modality for MRI applications. Nevertheless, our efforts have led to the first *in situ* MRI study of the distribution of liquid phase inside a gas-liquid-solid trickle bed reactor operating at elevated temperatures. To this end, hydrogenation of unsaturated hydrocarbons such as  $\alpha$ -methylstyrene (AMS) or n-heptene-1 on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts has been addressed. Direct visualization of a number of dynamic processes such as oscillating motion of the liquid front in a single catalyst pellet under unchanged external conditions accompanied by temperature oscillations, and multiple ignitions of the catalyst has been accomplished. In a catalyst bed, the presence of partially dry catalyst pellets operating as “minireactors” and sipping liquid reactants from their neighbors has been established. Our latest efforts have resulted in the development and implementation of yet faster imaging strategies which enable us to study various dynamic processes in the operating reactor. Combination of NMR and MRI approaches was employed to evaluate local degree of chemical conversion, i.e., to obtain spatially resolved maps of the reactant-to-product ratio.

**Flow and filtration of liquids, gases and granular solids.** MRI is now routinely applied to study flow of liquids in various geometries. Nevertheless, some important processes have not been addressed so far, such as mixing in a cross-flow geometry. We have also extended the use of MRI techniques to the studies of gas flow and filtration. Such experiments provide

spatially resolved velocity maps for gas flow in various channels, and distributions of flow velocities for gas flow in porous media, e.g., in granular beds. This has also allowed us to explore experimentally the differences in the characteristics of gas and liquid flows. In particular, experimentally detected distributions of axial molecular displacements in fiber-type microreactors demonstrate that gas flow can be readily made plug-like even if the reactor structure is irregular, while for liquids the distribution of velocities is unfavorable and leads to impractical distributions of contact times. Our MRI studies of the flow and filtration of granular solids have primarily addressed the gravity driven transport of solid particles in pipes and through stationary beds comprised of larger solid grains. Such processes are used for heat transport intensification in endo- or exothermic heterogeneous catalytic reactions as well as for conversion intensification based on the selective adsorption of a product. However, the ability to measure velocity distributions of solid particles and to obtain spatially resolved density and velocity maps of the solid phase will be of importance for many technological processes, such as pneumatic transport of granular solids, soot combustion in diesel engines, fluidized catalyst beds, etc.

**Drying and adsorption.** Our MRI studies of drying processes cover a broad range of materials, including porous alumina pellets, textile samples, unmodified or washcoated monoliths, etc. These systems were used as models for evaluating parameters characterizing mass transport and exchange processes which in many cases govern the efficiency of heterogeneous catalytic reactions. At the same time, drying is an important technological process in itself and often represents one of the stages of, e.g., preparation of catalyst support extrudates or impregnated supported catalysts. Therefore, a number of experiments on the drying of monoliths with or without washcoats and active components have been performed. Adsorption studies will be exemplified by the preparation of supported catalysts as well as the studies of water sorption by composite water sorbents comprising hygroscopic salts dispersed in a porous matrix. The latter system is important for, e.g., heat pumps development and applications.

**Imaging of the solid phase and multinuclear imaging.** MRI studies are usually performed on liquids or liquid-containing samples, even if the information about the solid structure is sought. It will be demonstrated that in fact MRI of many rigid solids can be performed with commercial microimaging instruments. In particular, alumina and other Al-containing materials (glass, ceramics) are relatively easy to image. This essentially opens up a window to an entirely new dimension for MRI applications in chemical engineering and catalysis. The most obvious use is for non-destructive structural studies of, e.g., catalyst beds.

## PL-6

At the same time, other exciting possibilities will clearly emerge. In particular, the possibility to develop spatially resolved NMR thermometry techniques for the studies of heat transport in chemical engineering, including hot spots formation and evolution in catalysis, will be discussed. Multinuclear imaging of solids can be useful for the direct visualization of, e.g., transport of granular solids in various geometries including fluidized beds. Imaging of materials comprising a solid finely dispersed in a porous solid matrix will be useful, for instance, for mapping NaCl distribution in building materials, LiCl and other salts in selective water sorbents, etc.

Another direction pursued in our studies is the combination of multinuclear MRI of liquids (solutes) with that of solids. This approach appears to be promising for the in situ studies of the preparation of supported catalysts and composite water sorbents. During the impregnation stage, transport of the solute (catalyst precursor, salt) can be visualized as it permeates the porous support immersed in the impregnation solution. Imaging of the solid phase is helpful to evaluate the final distribution of a catalyst or salt after the pellet is dried. Comparison of the imaging results of the liquid and solid phases allows one to study interaction of the active component with the porous support and to assess its redistribution within the support during the drying stage.

**Acknowledgments.** This work was partially supported by RFBR (# 05-03-32472), RFBR-NWO (03-03-89014-NWO, 047.015.006) and CRDF (RU-C1-2581-NO-04). The author thanks Russian Science Support Foundation for financial support.

### References:

- 1 Igor V. Koptug and Anna A. Lysova, in Stapf, S., Han, S.-I (Eds.), *NMR Imaging in Chemical Engineering*. Wiley-VCH, 2005, pp. 570-589.
- 2 I.V. Koptug, A.A. Lysova, A.V. Kulikov, V.A. Kirillov, V.N. Parmon, R.Z. Sagdeev, *Appl. Catal. A: General*, 2004, v. 267, pp. 143-148.
- 3 I.V. Koptug, A.A. Lysova, A.V. Matveev, V.N. Parmon, R.Z. Sagdeev, *Topics in Catalysis*, 2005, v. 32, pp. 83-91.
- 4 A.A. Lysova, I.V. Koptug, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, J.A. Bergwerff, B.M. Weckhuysen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, V. 127, pp. 11916-11917.
- 5 I.V. Koptug, D.R. Sagdeev, E. Gerkema, H. Van As, R.Z. Sagdeev, *J. Magn. Reson.*, 2005, V. 175, pp. 21-29.





**THE EFFECTS OF ACTIVE SITE COMPOSITION AND STRUCTURE ON THE MECHANISM AND KINETICS OF HYDROCARBON OXIDATION****Bell A.T.**

Department of Chemical Engineering, University of California, California, USA  
E-mail: alexbell@uclink.berkeley.edu

It is well established empirically that the activity and selectivity of hydrocarbon oxidation catalysts are affected by the local composition and structure of the active sites. However, the precise definition of what is meant by an active site is usually difficult or impossible to establish for catalysts consisting of either bulk or dispersed metal oxides, and as a result discussions of structure-performance relationships are often imprecise and lead to long-standing controversy. These difficulties arise from the presence of a multitude of possible active sites on bulk and dispersed materials and the lack of experimental methods that can enable the isolation of those sites exhibiting the highest level of activity. In an attempt to surmount this limitation, there has appeared a growing interest in the experimental and theoretical investigation of catalysts consisting of isolated-sites, some times referred to also as single sites, for which all of the active centers are exactly or nearly the same. Examples of such sites are monomeric metal-oxo species supported on an oxide, supported and unsupported heteropolyacids, and dissolved organometallic complexes. This talk will illustrate the level of detail that can be obtained from studies of methane oxidation occurring on isolated molybdate species supported on silica on iron oxo species cation-exchanged into ZSM-5, and the epoxidation of cyclooctene on iron(III) porphyrin complexes. It will be shown that in the case of isolated molybdate species, experimental evidence, supported by quantum chemical calculations, lead to the conclusion that the oxidation of CH<sub>4</sub> by O<sub>2</sub> to CH<sub>2</sub>O proceeds via a peroxide intermediate. Peroxide species are also thought to be the active intermediate in the case of CH<sub>4</sub> oxidation by N<sub>2</sub>O over Fe-ZSM-5. Theoretical calculations show why in this case CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are formed rather than CH<sub>3</sub>OH or CH<sub>2</sub>O. The epoxidation of cyclooctene and several other olefins by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on iron(III)tetrakis(perfluorophenyl) porphyrin catalysts is shown to be sensitive to the composition of the axial ligand associated with the porphyrin, the solvent in which the reaction is carried out, and coordination of the olefin to the iron center of the porphyrin. The active intermediate for epoxidation is found to be an iron(IV) pi-radical cation formed via the heterolytic cleavage of the O-O bond of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> coordinated to the iron center in the porphyrin. The extent of heterolytic versus homolytic cleavage of the O-O bond dictates the selectivity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**KS-I-1**

consumption for epoxidation versus decomposition and is determined by the charge density on the iron center. The different ways in which the activity and selectivity of the porphyrin can be tuned will be illustrated.



## **C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> OLEFIN PRODUCTION PATHWAYS DURING PROPANE OXIDATION OVER Li/MgO CATALYSTS: CONTRIBUTION OF HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS FACTORS**

**Sinev M.Yu., Korchak V.N., Seshan K.<sup>1</sup>, Lefferts L.<sup>1</sup>**

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>University of Twente, Faculty of Science and Technology, Enschede, The Netherlands

E-mail: k.seshan@utwente.nl

The demand for bulk chemicals including light olefins (ethylene, propylene, butenes) is constantly increasing. However, the rate at which their production can be increased *via* traditional processes from different oil fractions (steam cracking of naphtha, fluid catalytic cracking) is limited by several factors, including accessibility of additional raw materials and dramatically increasing oil prices. Catalytic dehydrogenation of alkanes, as an alternative route to olefins, shows some disadvantages such as thermodynamic limitations, a high tendency to coking and short catalyst lifetimes. In principal, oxidative dehydrogenation (ODH) of light alkanes can provide with a possibility to avoid these limitations. However, despite the research efforts invested, industrial scale application of ODH reaction has not been realized up to now due to the insufficient olefin yields, which typically do not exceed 30%, especially for C<sub>3+</sub> olefins. The latter is caused by a high reactivity of product olefins as compared with that of initial alkanes. Further, in spite of the absence of thermodynamic limitations, ODH processes still require relatively high temperatures, similar to those at which advanced yields of olefins can be obtained in non-oxidative mode. One more disadvantage of the oxidative conversion of propane and higher alkanes is a substantial contribution of cracking route (formation of C-C bond splitting products) accompanying the desired ODH route.

In this paper, the reaction pathways of ODH and cracking product formation are analyzed in terms of a heterogeneous-homogeneous mechanism. It was demonstrated in many publications that ODH reaction proceeds *via* the formation and further transformation of alkyl radicals generated by the catalyst (see, for instance, [1-3]). Li/MgO catalyst is a convenient model for the evaluation of reaction pathways because of its well-known capability of producing free radicals from alkanes [3] and the existence of information required for the evaluation of rate constants of elementary gas-solid reactions [4].

Catalysts containing 1-7 wt.% Li were prepared by conventional impregnation of MgO with water solution of LiNO<sub>3</sub> and finally calcined at 750°C. Catalytic measurements were performed in a quartz microreactor (4 mm inner diameter) at 1 atm and temperatures ≤ 600°C.

## KS-I-2

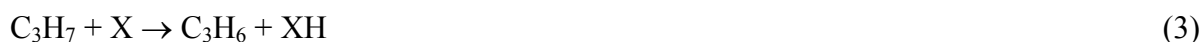
Experiments performed at varied flow rates and initial concentrations of oxygen and CO<sub>2</sub> added to the reaction mixture demonstrate the following trends:

1. Whereas in the empty reactor propane and oxygen conversions follow S-shape curves indicative for the development of radical-chain reaction, in the presence of catalyst they increase almost linearly at increasing formal residence time. In the latter case a slight decrease in propylene (C<sub>3=</sub>) and ethylene (C<sub>2=</sub>) selectivities is accompanied by a small increase of methane selectivity at increasing propane conversion.
2. If up to 1 vol.% CO<sub>2</sub> is added to the initial gas mixture, some increase in selectivity to C<sub>3=</sub> is accompanied by a corresponding decrease of C<sub>2=</sub>; at higher concentrations of CO<sub>2</sub> selectivities to all main products remain almost constant. The overall reaction rate gradually decreases at increasing CO<sub>2</sub> concentration.
3. At 600°C and low initial oxygen concentration (< 0.01 vol.%) the rates of C<sub>3=</sub>, C<sub>2=</sub> and methane are almost equal; at increasing oxygen concentration the C<sub>3=</sub> formation rate increases, while that of C<sub>2=</sub> remains almost constant and methane decreases. Simultaneously, the rates of H<sub>2</sub> and CO formation are increasing and their ratio reaches ~1 at 20% O<sub>2</sub> in the initial mixture.
4. If a void volume after the catalyst bed is added, the C<sub>3=</sub> formation rate increases much more than any other; the formation of H<sub>2</sub> and CO significantly drops.

The analysis of the above observations together with available gas phase kinetic data and proposed radical-type heterogeneous reactions and their estimated rate constants suggests the following about the reaction mechanism and olefin formation pathways in particular.

1. Li/MgO catalyst is active in the formation of initial propyl radicals, but at the same time it actively terminates secondary radicals; as a result, general kinetic features (the development of the process in time) change from those typical for chain reactions to "linear".

2. Propylene can form via the following radical processes:



Relative importance of each process depends on the reaction conditions:

- in the absence of catalyst and at very low concentrations of oxygen (e.g., at high O<sub>2</sub> conversions) C<sub>3=</sub> forms mainly via mono-molecular dissociation (1);
- at higher oxygen concentration the reaction process (2) dominates;

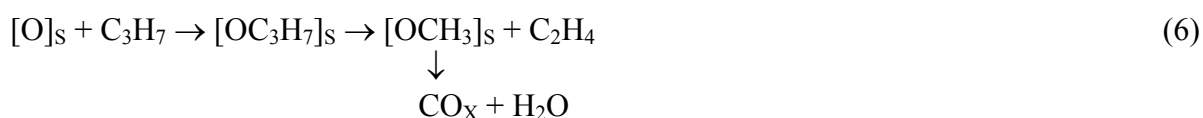
- process (3) can be important in the case of developed chain reaction;
- in the presence of catalyst reactions (2) and (4) are the main sources of propylene, whereas in post-catalyst void volume additional amount of C<sub>3=</sub> can form via reactions (2) and (3).

3. At low concentrations of oxygen ethylene can form via "anaerobic" process



which is likely to proceed in parallel with (1) when the formation of equal amounts of C<sub>3=</sub>, C<sub>2=</sub> and methane is observed. At higher O<sub>2</sub> concentration the reversible formation of propylperoxy radicals in parallel with reaction (2) becomes important. The consecutive transformations of C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> lead to the formation of C<sub>2=</sub> and carbon oxides.

4. Effects of CO<sub>2</sub> addition and downstream void volume suggest the possibility of heterogeneous C<sub>2=</sub> formation in parallel with total oxidation, for instance



Also, additional cracking of propyl radicals can take place over low-coordination sites actively poisoned by CO<sub>2</sub>.

Effects of reaction conditions and properties of catalyst active sites upon the ratio of the rates of formation of n- and iso-propyl radicals, as well as the difference in the reactivities of the latter in consecutive reactions towards dehydrogenation (C<sub>3=</sub>) and cracking products (C<sub>2=</sub>, methane) are discussed. It is shown that the increase of H-atom affinity of surface active sites should result in the shift to a more efficient formation of n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. In their turn, the latter are likely to be more efficient in some reactions leading to the formation of cracking products.

The financial support from AURUS Marketing-Service GmbH is appreciated

#### References:

- 1 K.T. Nguyen, H.H. Kung. *J. Catal.*, 122 (1990) 415.
- 2 V.P. Vislovskiy, T.E. Suleimanov, M.Yu. Sinev, Yu.P. Tulenin, L.Ya. Margolis, V. Cortés Corberán. *Catal. Today*, 61 (2000) 287.
- 3 D.J. Driscoll, W. Martir, J.H. Lunsford. *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4415.
- 4 M.Yu. Sinev. *Catal. Today*, 13 (1992) 561; *ibid.* 24 (1995) 389.

KS-I-3

**DILEMMA OF PEROXIDE OXIDATION: ONE OR TWO OXYGEN ATOMS  
TRANSFER**

**Gekhman A.E.**

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
E-mail gekhman@igic.ras.ru

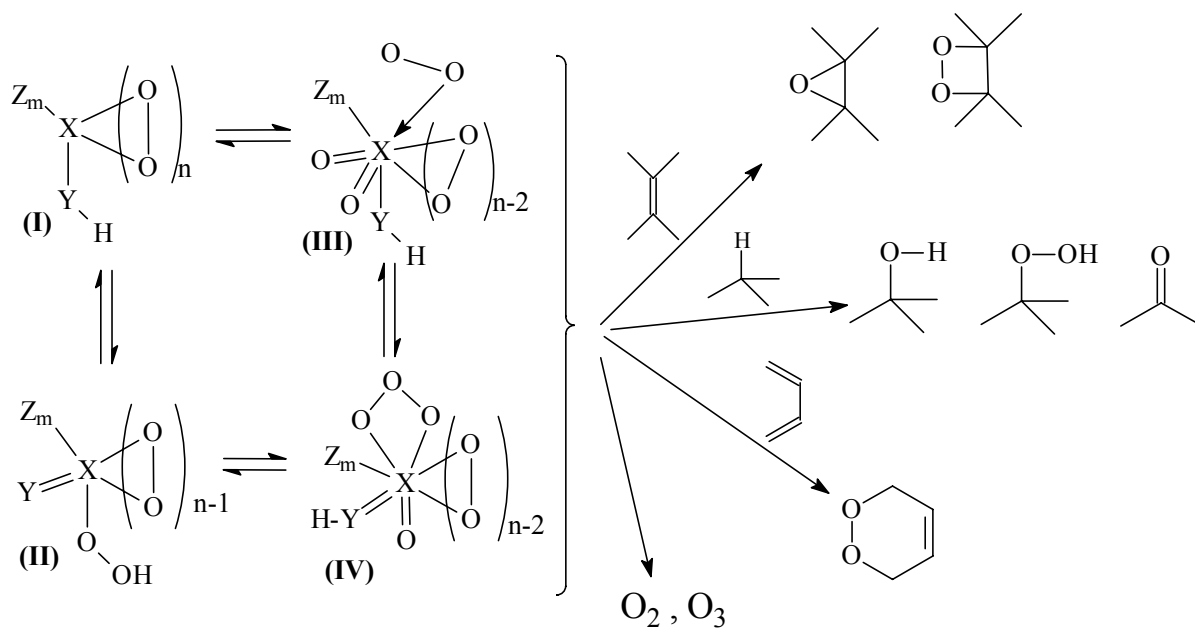
**ДИЛЕММА ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ:  
ПЕРЕНОС ОДНОГО ИЛИ ДВУХ АТОМОВ КИСЛОРОДА**

**Гехман А.Е.**

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
E-mail gekhman@igic.ras.ru

Обсуждается природа интермедиатов реакции Прилежаева и катализируемого гидропероксидного окисления. Экспериментально и методами квантово-химического моделирования изучены реакции изомеризации и кольцо-цепных таутомерных превращений пероксикарбоновых кислот, их производных (I)  $\rightleftharpoons$  (II) и пероксокомплексов ванадия (I)  $\rightleftharpoons$  (II)  $\rightleftharpoons$  (III)  $\rightleftharpoons$  (IV). Таутомерные превращения (I)  $\rightleftharpoons$  (II) протекают через переходное состояние, в котором связь O-O удлинена по сравнению с циклической и ациклической таутомерными формами при сохранении неизменными межъядерных расстояний O-H. Внутрисферные превращения в пероксокомплексах ванадия приводят к интермедиату (III), ответственному за перенос на субстрат молекулы синглетного дикислорода, и комплексу с триоксолигандом (IV), ответственному за образование озона.

Рассмотрена роль заместителей, лигандов и внутримолекулярной водородной связи в активных окислителях на кинетические параметры реакций разложения, эпоксилирования, гидроксирования и переноса синглетного дикислорода.



где  $X=C, V(V)$ ;  $Y=O, NH, OH$ ;  $Z=CH_3, CF_3, O, OH, H_2O$ ;  $n=1, 2, 3$ .

Работа выполнена при поддержке программы Отделения химии и наук о материалах «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» и программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ, грант №НШ-1764.2003.3.

KS-I-4

**CHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE AND HETEROGENEOUS DEVELOPMENT OF REACTION CHAINS IN THE PROCESSES OF CATALYTIC COMBUSTION**

**Azatyán V.V.**

Institute of Structural Macrokinetics and Material Science RAS, Chernogolovka, Russia  
E-mail: azatyán@ism.ac.ru

**ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗВИТИЕ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ**

**Азатян В.В.**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка, Московская обл.  
E-mail: azatyán@ism.ac.ru

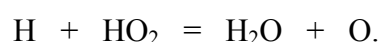
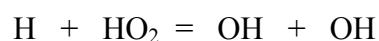
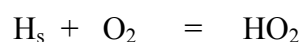
Наряду с прогрессивным ростом числа публикаций, посвященных процессам каталитического горения, расширяется также круг рассматриваемых проблем. Это относится, в том числе, к характеру гетерогенных стадий, к взаимному влиянию газофазного горения и свойств поверхности, к механизму процесса в целом. Однако, при анализе экспериментальных данных, также как и при моделировании каталитического воспламенения и горения, особенности цепного характера процесса учитываются крайне мало. Между тем, при любом механизме своего возникновения, в том числе, гетерогенно-каталитическом, развивающееся горение сопровождается значительным саморазогревом реакционной смеси и протекает при активном участии атомов и радикалов, способных обеспечить развитие процесса по разветвлено-цепному механизму. В настоящее время известно, что в отличие от общепринятых до недавнего времени представлений, в газофазном горении конкуренция разветвления и обрыва цепей является основным фактором не только в области давлений в сотни раз ниже атмосферного, но также при атмосферном и повышенных давлениях, при любом характере саморазогрева. При этом закономерности горения определяются быстрыми реакциями атомов и радикалов, протекающими как в газовой фазе, так и на поверхности, контактирующей с реакционной смесью. В ряде гетерогенных реакций химический состав и, соответственно, свойства поверхности претерпевают значительные изменения, что сказывается на закономерностях всего процесса в целом.

В настоящей работе приводятся результаты обнаружения и изучения быстрых реакций адсорбированных из газовой фазы свободных атомов и радикалов, приводящих к гетерогенному развитию реакционных цепей, а также реакций химического модифицирования поверхности. Описывается метод одновременного фотометрирования пламени в разных частях реакционного пространства, позволивший обнаружить и изучить изотермическое гетерогенное воспламенение и локализованное у поверхности горение. Поскольку в этом эксперименте начальная температура поверхности не превышает температуру горючей газовой смеси, то горение является результатом гетерогенного разветвления реакционных цепей. Показано, что в отличие от реакций гетерогенного разветвления цепей, протекающих с участием атомов и радикалов, реакции только молекулярных реагентов не способны вызвать воспламенение.

По абсорбционным ИК – спектрам идентифицированы атомы Н и радикалы ОН, адсорбированные из зоны горения, участвующие в гетерогенном развитии реакционных цепей и во многом определяющие интенсивность горения, характер его кинетического режима, в том числе – многократное воспламенение даже в статических условиях.

Показателем того, что в ходе каталитического горения наряду с рекомбинацией адсорбированных атомов и радикалов, протекают также быстрые их реакции с молекулярным кислородом, приводящие к интенсификации горения, являются также данные, полученные использованием изотопов водорода. Это позволило, например, регистрировать в газовой фазе  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по их ИК–спектрам излучения в пламени дейтерия с кислородом над поверхностями, на которых предварительно адсорбировался атомарный водород. Без предварительной адсорбции атомарного водорода компонентов с легким водородом в пламени дейтерия не обнаруживается. На основании полученных данных показано, что характерное время реакций гетерогенного разветвления цепей близко к характерному времени основных гомогенных стадий развившегося горения.

Выяснено, что в процессах воспламенения и горения водородсодержащих соединений важными стадиями гетерогенного развития реакционных цепей являются:



#### KS-I-4

Приводятся результаты кинетического анализа, проведенного с учетом этих реакций, количественно объясняющего кинетические закономерности горения, в том числе новые критические явления.

Приводятся примеры реакций химического модифицирования поверхности активными промежуточными продуктами горения. Описываются и обсуждаются экспериментальные данные по обнаружению быстрых реакций вытеснения атомов металлов из их твердых солей атомарным водородом, образованным в пламени. Атомы металлов в газовой фазе регистрируются по их эмиссионным спектрам. Результаты, полученные комбинированным использованием кинетических и спектроскопических методов, иллюстрируют на молекулярном уровне связь гистерезисов критических условий воспламенения и интенсивности горения с характеристиками ИК– спектров адсорбированных атомов Н и радикалов ОН.

Работа выполнена при поддержке Программой Президиума РАН «Новые подходы к химии топлив и химической электроэнергетике» (7П).



**TAP-APPROACH IN CATALYTIC MECHANISM REVEALING:  
“STATE-BY-STATE TRANSIENT SCREENING”**

**Yablonsky G.S., Gleaves J.**

Department of Chemical Engineering, Washington University,  
Box 1198, 1 Brookings Dr., St. Louis, MO 63130, USA  
E-mail: gy@che.wustl.edu

A new approach, “state-by-state transient screening”, is presented. According to the approach, the detailed kinetic mechanism is extracted from primary non-steady-state kinetic data. The key idea is to kinetically test a catalyst with a particular composition (e.g. amount of surface oxygen) that changes insignificantly during the test. A complete screening experiment includes the sequence of such tests performed over a catalyst with different composition prepared separately and scaled (e.g. oxidation degree). The approach is based on three experimental principles: a) insignificant catalyst change during a single-pulse experiment; b) control of reactant amount stored/released by catalyst in a multi-pulse experiment; c) uniform chemical composition within the catalyst zone.

An efficient theory of integral analysis of single-pulse tests (small perturbations) is developed. Integrals (moments) of the experimentally measured exit flow are used to calculate the basic kinetic coefficients (including apparent kinetic constant, time delay etc.) given by the theoretical expressions derived with no assumption regarding kinetic model. Then, the thorough understanding of the non-steady-state catalyst activity is constructed in two steps: 1) description with no preliminary assumption about the kinetic model (“model-free” description) in terms of basic kinetic coefficients; 2) analysis of the basic kinetic coefficients for different reactants/products as functions of catalyst composition (e.g. catalyst oxidation/reduction degree) and development of the detailed kinetic model.

The approach is illustrated using selective butane, butadiene and furane oxidation over a VPO catalyst and water-gas-shift reaction.

**MODERN UNDERSTANDING OF HETEROGENEOUS CATALYSIS: DOES THE  
BULK MATTER?  
CO, METHANE AND ETHYLENE OXIDATION ON PALLADIUM**

**Zemlyanov D., Aszalos-Kiss B., Kleimenov E.<sup>1</sup>, Teschner D.<sup>1</sup>, Zafeiratos S.<sup>1</sup>,  
Hävecker M.<sup>1</sup>, Knop-Gericke A.<sup>1</sup>, Schlögl R.<sup>1</sup>, Han J.<sup>2</sup>, Ribeiro F.H.<sup>2</sup>, Gabasch H.<sup>3</sup>,  
Unterberger W.<sup>3</sup>, Hayek K.<sup>3</sup>, Klötzer B.<sup>3</sup>**

Materials and Surface Science Institute and Physics Department, University of Limerick,  
Limerick, Ireland

<sup>1</sup>Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany

<sup>2</sup>School of Chemical Engineering, Purdue University, 480 Stadium Mall Drive, West  
Lafayette, IN 47907-2100, USA

<sup>3</sup>Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck, A-6020, Innsbruck, Austria  
E-mail: dimazemlyanov@purdue.edu

**Annotation**

This investigation focuses on oxidation of CO, methane and ethylene on the surface of palladium single crystals as a model catalyst. The number of *in situ* and *ex situ* techniques was exploited such as *in situ* XPS, TPD, STM, LEED, kinetic measurements, etc. It was found that dissolution of carbon and oxygen can change catalytic activity of palladium, leading to passivation or activation of the catalyst.

**Introduction:** According to traditional understanding of heterogeneous catalysis, chemical reaction occurs on the surface and reaction rate mainly depends on a surface composition and a surface structure. However, dissolution of small molecules such as hydrogen, oxygen carbon might take place during reaction and this might result in the changes of electronic and structure property of the surface. As the consequence, catalyst behaviour can change.

This investigation focuses on oxidation of methane and ethylene on the surface of palladium single crystals as a model catalyst. Palladium is considered as the best catalyst for the catalytic combustion/partial oxidation of methane and other small hydrocarbons, which is an environmentally benign process for power generation with low NO<sub>x</sub> emissions and for removal of residual methane from the emission gases of methane-powered vehicles (see for instance [1] and Refs. therein). Catalytic combustion of methane is carried out under conditions varying from low temperatures, where PdO is the thermodynamically stable phase, to high temperatures, where Pd metal is stable. PdO is believed to be the more active phase in methane combustion [2-4]. Therefore, an understanding of the palladium oxidation mechanism and the mechanism of palladium oxide decomposition is critically important. An adequate understanding of the oxidation mechanism is impossible without an *in situ* high-

pressure study. For this investigation we exploited *in situ* XPS in combination with *ex situ* TPD, STM, LEED, etc. along with kinetic measurements. The *in situ* high-pressure XPS can operate up to a few mbar [5, 6].

**Palladium Oxidation:** Palladium oxidation was found to be complex process, which consists of several steps. In the case of Pd(111) single crystal, at 431 K in 0.4 mbar O<sub>2</sub> the surface is covered by the 2D oxide phase and by the supersaturated O<sub>ads</sub> layer. The supersaturated O<sub>ads</sub> layer transforms into the Pd<sub>5</sub>O<sub>4</sub> phase upon heating. The supersaturated O<sub>ads</sub> layer disappears completely at approximately 470 K. Above 653 K the bulk PdO phase appears and this phase decomposes completely at 815 K. It was supposed that the 2D oxide phase acts as a precursor for bulk PdO. Decomposition of the bulk oxide is followed by oxygen dissolution in the bulk and formation of the O<sub>γ</sub> species along with O<sub>β</sub>: the oxygen species dissolved deeply in the bulk. The formation of the O<sub>γ</sub> oxygen results in the expansion of the lattice. The O<sub>β</sub> oxygen is more favourable at high temperatures because the O<sub>γ</sub> oxygen could not accumulate in the near-surface region and diffusion shifts the equilibrium towards O<sub>β</sub>. The saturation of the bulk “reservoir” with O<sub>β</sub> results in increasing of the O<sub>γ</sub> uptake confirming the transformation of O<sub>γ</sub> to O<sub>β</sub> at high temperatures. The bulk PdO phase does not form during cooling in 0.4 mbar O<sub>2</sub> but below 747 K the Pd<sub>5</sub>O<sub>4</sub> phase appeared. Dissolution of oxygen in the palladium bulk is involved in the oxidation mechanism as an important step.

**Ethylene Oxidation:** The main finding is a carbidic-like phase, which forms during ethylene oxidation through carbon dissolution in the palladium bulk. The reaction is catalyzed by both the pure metallic and the carbon modified phase but the temperature/selectivity performance of the catalyst changes significantly. At low temperatures, the clean Pd (111) surface mainly runs the reaction of complete oxidation with a low the activation barrier. However, dissolution of carbon in the bulk occurs during this stage and once the reaction is catalyzed by the new carbon-containing phase, the selectivity shifts towards CO and the activation energy increases. During cooling ramp the activity of the catalyst decreases slowly in the high temperature range and very fast once the new carbidic phase reappears at approximately 600 K. Carbon modification of the surface/bulk causes the changes of the stability of adsorbed species. Although the chemical potential of the oxygen in the gas phase remains constant during the cooling cycle, carbonaceous adsorbats, CO and likely ethylidyne, appear on the surface at 506 K and poison the reaction.

**Methane Oxidation:** Using large single crystal model catalysts, we have shown that the reaction of combustion of methane over Pd is not sensitive to the structure of the catalyst.

## KS-I-6

This finding implies that industrial catalysts should be prepared to maximize the Pd surface area without consideration of the cluster shape. On the other hand, the reaction rate shows hysteresis behaviour between 600 and 700 K and between 800 and 900 K. Thus during the heating ramp, the methane conversion starts at >500 K and reaches a maximum at 650 K and then decreases. The maximum of the reaction rate is not observed during the low temperature ramp. The *in situ* XPS highlighted that during the heating cycle the 2D oxide forms and this is an active phase for methane oxidation. During cooling ramp no oxide phase can be observed and therefore the catalyst shows a low activity. The high-temperature hysteresis likely associates with the  $O_\gamma$  phase. Below 820 K thermodynamic equilibrium is shifted towards  $O_\gamma$  but at higher temperatures diffusion in the bulk becomes essential and  $O_\beta$  starts to dominate.

**Conclusive Remarks:** Dissolution of small molecules such as carbon and oxygen can change catalytic activity of palladium, leading to passivation or activation of the catalyst. Dissolution is the important step of the reaction mechanism.

### References:

- [1] G. Zhu, J. Han, D.Y. Zemlyanov and F.H. Ribeiro, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 9896.
- [2] R. Burch, F.J. Urbano and P.K. Loader, *Appl. Catal., A* 123 (1995) 173.
- [3] J.N. Carstens, S.C. Su and A.T. Bell, *J. Catal.* 176 (1998) 136.
- [4] R.S. Monteiro, D. Zemlyanov, J.M. Storey and F.H. Ribeiro, *J Catal.* 199 (2001) 291.
- [5] H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek, B. Klötzer, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, B. Aszalos-Kiss and D. Zemlyanov, in preparation).
- [6] D. Zemlyanov, B. Aszalos-Kiss, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek and B. Klötzer, in press *Surface Science*.

**NEW ADVANCED CATALYSTS ON THE BASIS OF URANIUM OXIDES****Ismagilov Z.R.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: zri@catalysis.ru

The uranium oxides are the most complex in metal – oxygen combination composite systems. This is caused not only by a multitude of uranium valence states, but also by the existence of numerous polymorphic modifications, solid solutions, compounds of variable composition and metastable phases. There are at least 10 individual uranium oxides and 14 mutual modifications of these oxides. The first part of the lecture is devoted to review of literature and patent survey on uranium oxide catalysts. Peculiarities of this system, results of fundamental studies and examples of practical application will be discussed in detail. Data on mixed oxides of uranium with vanadium, tungsten, molybdenum, chromium, cobalt, rare earth metals for catalysis also will be presented.

We developed preparation of bulk uranium oxide catalysts by precipitation from uranyl nitrate and uranyl oxalate solutions followed by drying and calcination and by plasma-chemical technology.

Several techniques have been modified for preparation of supported catalysts.

Investigation of the catalytic activity of bulk and supported uranium catalysts have been performed in following reactions.

- oxidation of methane
- oxidation of butane
- wet and dry methane reforming for production of syngas
- catalytic partial oxidation of methane
- dehydroaromatization of methane
- oxidation of chlorinated hydrocarbons
- hydrodesulphurization of thiophene

Catalysts were studied and characterized by a number of physicochemical methods: XRD, XPS, EXAFS, DRS, FTIR, TPD, TPR, TPO, adsorption methods and etc.

Conclusions on prospective for uranium oxide catalysts will be highlighted.

**KS-II-1**

**PHASE TRANSFER CATALYSIS IN THE CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS**

**Koldobskii G.I.**

St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

E-mail: koldobsk@tu.spb.ru

**МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В ХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Колдобский Г.И.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург

E-mail: koldobsk@tu.spb.ru

Значительные достижения в химии гетероциклических соединений последних 15-20 лет неразрывно связаны с применением метода межфазного катализа. Информация на эту тему, опубликованная до середины 90-х годов прошлого века, обобщена в обзорах [1, 2], монографиях [3-6] и исчерпывающем справочнике по межфазному катализу Келлера [7].

Ниже обсуждаются новые данные, полученные главным образом в последние два десятилетия, по применению метода межфазного катализа в химии гетероциклических соединений. Исключительные преимущества метода межфазного катализа многократно продемонстрированы на примере гетероциклических субстратов самого различного строения.

В обширном ряду гетероциклических соединений различных классов особое внимание уделяется азотсодержащим гетероциклам. Это обстоятельство связано с тем, что среди этих соединений найдены и получили практическое применение высокоэффективные лекарственные препараты широкого спектра действия, высокоэнергетические материалы, компоненты систем записи информации, а также ионных жидкостей, газогенерирующих составов и др.

Применение метода межфазного катализа в этом ряду оказалось исключительно эффективным. В ряде случаев при изучении межфазно-каталитических реакций с участием азотсодержащих гетероциклов была получена важная информация о механизме таких процессов. Среди кватернизованных азотсодержащих гетероциклов найдены катализаторы межфазного переноса по ряду показателей превосходящих обычные четвертичные соли аммония.

Многочисленны примеры успешного применения межфазного катализа в синтезе гетероциклических соединений, получение которых другими способами затруднительно или вообще невозможно. В первую очередь – это синтез малых гетероциклов, весьма чувствительных к действию кислот и оснований. Наиболее впечатляющие результаты применения межфазного катализа в химии гетероциклических соединений получены при разработке методов функционализации этих субстратов. Сюда следует отнести алкилирование (арилирование) амбидентных гетероциклических анионов, окисление (восстановление) полифункционально замещенных субстратов, нуклеофильное замещение в боковой цепи и некоторые другие.

В заключение следует отметить, что детальный анализ имеющихся литературных данных по применению метода межфазного катализа в химии гетероциклических соединений дает основание считать, что дальнейшее развитие этого метода позволит разработать новые оригинальные способы синтеза ранее малоизвестных или вообще не описанных гетероциклических структур.

Литература:

- 1 Г.И. Колдобский, А.Б. Живич, В.А. Островский, *ЖОХ*. **1992**. 62. 3.
- 2 Г.И. Колдобский, *Известия РАН, Сер. хим.* **1995**. №11. 2115.
- 3 С.С. Юфит, *Механизм межфазного катализа*. М. Наука, **1984**. 264 с.
- 4 Э. Демлов, З. Демлов, *Межфазный катализ*, М. Мир **1987**. 485 с.
- 5 С. Starks, C. Liotta, M. Halpern, *Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals, Applications and Industrial Perspective*, Chapman and Hill, N. Y. **1994**.
- 6 *Phase-Transfer Catalysis, Mechanisms and Syntheses*. Ed. M.E. Halpern. A. C. S. Washington DC. **1997**. 314 p.
- 7 W.E. Keller, *Phase-Transfer Reactions, Fluka-Compendium*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, N. Y. **1992**. 3. 1080.

**SUSTAINABLE HETEROGENEOUS ACID CATALYSIS BY HETEROPOLY ACIDS**

**Kozhevnikov I.V.**

Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK  
E-mail: kozhev@liverpool.ac.uk

This lecture gives a survey of perspectives of heteropoly acids (HPA) as solid acid catalysts for clean organic synthesis. The focus is on several approaches that could be effective in overcoming the deactivation of HPA catalysts to achieve sustainable catalyst performance.

Catalysis by heteropoly acids (broader termed polyoxometalates) is a rapidly developing field interconnected with many disciplines [1-3]. As catalysts, heteropoly acids (HPA) have several advantages, with *multifunctionality* and *structural mobility* the most important [1, 2]. On one hand, HPA have strong Brønsted acidity; on the other, they are efficient oxidants. In the last three decades, HPA have found application as acid and oxidation catalysts in several large-scale industrial processes such as hydration of olefins, oxidation of methacrolein to methacrylic acid and ethylene to acetic acid [1].

Solid HPA are of particular interest as heterogeneous acid catalysts for clean organic synthesis. They are highly efficient in many practically important reactions such as Friedel-Crafts alkylation and acylation, esterification, isomerisation and many others [1-3]. As the solid acid catalysts, HPA have several important advantages over conventional acid catalysts such as  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and zeolites [1-3]: (1) being stronger acids, HPA are generally more active than the conventional solid acid catalysts, (2) HPA allow efficient operating under milder conditions, often providing a higher selectivity, with lower energy consumption, (3) catalysis by HPA is not complicated by side reactions, such as sulfonation, chlorination and nitration, typical of mineral acids. Hence, the acid catalysis by HPA is a strong option for “greening up” chemical processes.

The major problem restricting the use of solid HPA catalysts is their low thermal stability [1]. Similar to other solid acid catalysts, HPA catalysts suffer from deactivation due to deposition of coke on their surface during operation in organic reactions, causing temporary or permanent loss of catalytic activity. Burning coke at ca. 550°C routinely regenerates the conventional solid acid catalysts, zeolites for instance. However, it is not applicable to the HPA catalysts due to their low thermal stability. Finding a solution to this problem is key to sustainable heterogeneous catalysis by HPA.



The following approaches that could help to achieve sustainability in heterogeneous acid catalysis by HPA are discussed:

- a) Development of solid HPA catalysts possessing high thermal stability [4].
- b) Catalyst modification in order to reduce the temperature of coke gasification [5-7].
- c) Inhibition of coke formation on the catalyst during operation [8].
- d) Use of HPA for multifunctional catalysis in cascade reactions [9, 10].

References:

- [1] I.V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Vol. 2: Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley & Sons, Chichester, England, 2002.
- [2] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113. M. Misono, *Chem. Commun.* (2001) 1141.
- [3] M.N. Timofeeva, *Appl. Catal. A* 256 (2003) 19.
- [4] K. Okumura, K. Yamashita, M. Hirano, M. Niwa, *J. Catal.* 234 (2005) 300.
- [5] I.V. Kozhevnikov, S. Holmes, M.R.H. Siddiqui, *Appl. Catal. A* 214 (2001) 47.
- [6] E.F. Kozhevnikova, E. Rafiee, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 25.
- [7] M. Musawir, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* (2006).
- [8] *Frontiers: The BP Magazine of Technology and Innovation*, Issue 4, August 2002, p. 12. M.J. Howard, G.J. Sunley, A.D. Poole, R.J. Watt, B.K. Sharma, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 121 (1999) 61.
- [9] R.D. Hetterley, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Chem. Commun.* (2006).
- [10] K. Sano, H. Uchida, S. Wakabayashi, *Catal. Surv. Japan* 3 (1999) 55.

### KS-II-3

## BASE AND ACIDIC CATALYSIS IN DIMETHYL CARBONATE CHEMISTRY

**Tundo P.**

Department of Environmental Science, Ca' Foscari University, Dorsoduro 2137, 30123  
Venice, Italy

Inter University Consortium Chemistry for the Environment, INCA

E-mail: [tundop@unive.it](mailto:tundop@unive.it)

Dimethylcarbonate (DMC) is a valuable methylating reagent which can replace methyl halides and dimethylsulfate in the methylation of a variety of nucleophiles. It couples tunable reactivity, and unprecedented selectivity towards mono-*C*- and mono-*N*-methylation.

The high selectivity in methylation reactions is due to the double reactivity of DMC which reacts on its hard centre (the carbonyl group) with harder nucleophiles and on its soft one (the methyl group) with softer nucleophiles. Recently achieved selectivity with nucleophiles on N, O, S and C will be given.

Activation of DMC on acidic catalysts zeolites, selectivity toward several functional groups and the related reaction mechanism will be reported as well.

Depending on the reaction conditions, DMC can be reacted under plug-flow, CSTR, or batch conditions. Other remarkable reactions are those where DMC behaves as an oxidant.

## KINETIC FEATURES AND MECHANISM OF ETHYLENE POLYMERIZATION USING POSTMETALLOCENE CATALYST SYSTEMS

Ivanchev S.S.

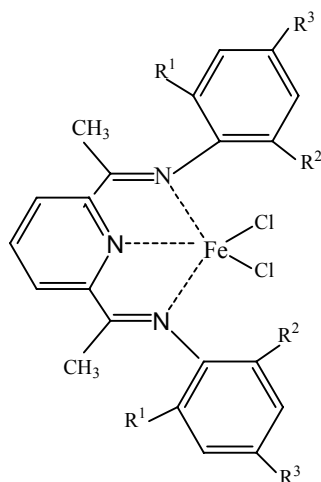
St. Petersburg Division of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, St. Petersburg, Russia  
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Иванчев С.С.

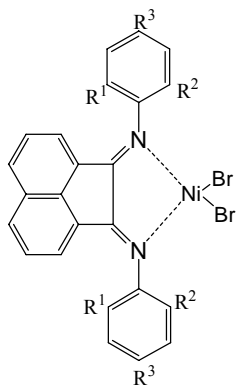
Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Санкт-Петербург  
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

Изучены кинетические особенности полимеризации этилена на каталитических системах: циклоалкилзамещенные бис(имино)пиридиновые комплексы хлорида железа (рис. 1) - метилалюмоксан, циклоалкилзамещенные бис-иминные комплексы бромида никеля (рис. 2) – метилалюмоксан и замещенные фенокси-имино-галоидные комплексы титана и циркония (рис. 3) – метилалюмоксан в температурном интервале 4 – 80°C в гомогенных условиях и при нанесении на носители.



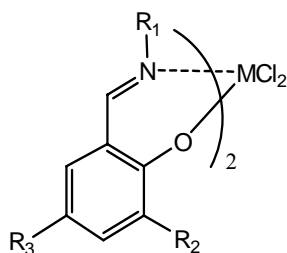
$R^1 = \text{циклопентил}, R^2 = R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклопентил}, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклопентил}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3;$   
 $R^1 = R^2 = \text{циклопентил}, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклогексил}, R^2 = R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклогексил}, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклогексил}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3;$   
 $R^1 = R^2 = \text{циклогексил}, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклооктил}, R^2 = R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклооктил}, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклооктил}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3;$   
 $R^1 = \text{циклододецил}, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклододецил}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$

Рис. 1. Циклоалкилзамещенные бис(имино)пиридиновые комплексы хлорида железа



- $R^1 = \text{циклопентил}, R^2 = R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклопентил}, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклопентил}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3;$   
 $R^1 = R^2 = \text{циклопентил}, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклогексил}, R^2 = \text{CH}_3, R^3 = \text{H};$   
 $R^1 = \text{циклогексил}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$

Рис. 2. Циклоалкилзамещенные бис-иминные комплексы бромиды никеля



- $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = \text{CH}_3, \text{M} = \text{Zr}; \text{ (I)}$   
 $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = \text{CH}_3, \text{M} = \text{Ti}; \text{ (II)}$   
 $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = t\text{-Bu}, \text{M} = \text{Ti};$   
 $R_1 = \text{C}_6\text{H}_{11}, R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = \text{CH}_3, \text{M} = \text{Ti};$   
 $R_1 = n\text{-Bu}, R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = \text{CH}_3, \text{M} = \text{Ti}$

Рис. 3. Замещенные фенокси-имино-галоидные комплексы титана и циркония

Структура, термические и молекулярные характеристики полученных полимеров изучены методами ИК-фурье спектроскопии, ДСК, вискозиметрии и гелепроникающей хроматографии. Определена активность полученных каталитических комплексов, зависящая от температуры полимеризации и строения комплекса. Квантово-химическим расчетом с использованием теории функциональной плотности определена термостабильность каталитических систем на основе бис-иминных и бис(имино)пиридиновых комплексов и показана возможность смещения их активности в область более высоких температур с увеличением количества метиленовых групп в циклоалкильном заместителе.

Изучены кинетические особенности полимеризации этилена на активированных метилалюмоксаном двухкомпонентных биметаллических каталитических системах с бис-иминными и бис(имино)пиридиновыми лигандами. Показана совместимость изучаемых комплексов при работе в одном реакторе и возможность использования их при получении реакторных смесей полиэтиленов неразветвленной и короткоцепочечной разветвленной природы. Механизм формирования короткоцепочечной разветвленности связан с особенностями роста полимерной цепи на бис-иминных каталитических системах и регулируется соотношением компонентов и структурой используемых биметаллических каталитических систем.

Изучены особенности полимеризации этилена в суспензионном и газофазном режимах с использованием нанесенных на силикагель замещенных бис(имино)пиридиновых комплексов хлорида железа и замещенных бис-иминных комплексов бромиды никеля. Определены оптимальные условия нанесения, зависящие

от характера лиганда. Достигнутая высокая активность нанесенных каталитических систем и структура полученных полимеров близки к наблюдаемым при использовании аналогичных гомогенных систем.

На примере впервые полученных многофункциональных бис(имино)пиридиновых комплексов хлорида железа (рис. 4), активированных метилалюмоксаном, показана возможность повышения эффективности по сравнению с монофункциональными аналогами, особенно при повышенных температурах полимеризации, с сохранением высоких молекулярных масс образующегося полиэтилена.

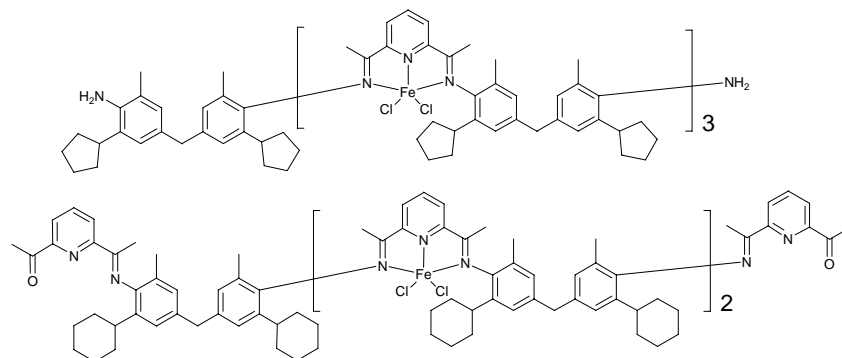


Рис. 4. Многофункциональные бис(имино)пиридиновые комплексы хлорида железа

Исследованы и сопоставлены структурные характеристики и каталитическая активность ряда фенокси-иминных комплексов титана и циркония в сочетании с метилалюмоксаном в качестве сокатализатора. Показана изоструктурность изученных комплексов и образование хелатного шестичленного металлоцикла  $M-OC-CC-N-M$  в комплексе (рис. 5).

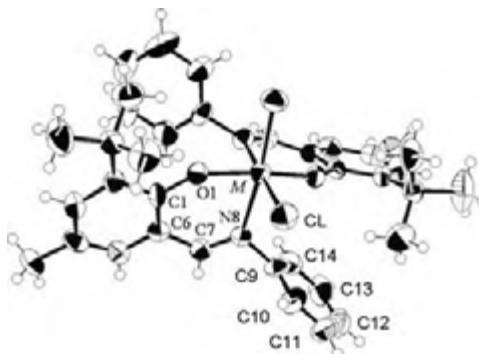


Рис. 5. Пространственное строение и нумерация атомов в фенокси-иминных металлокомплексах I и II

Для некоторых титановых комплексов показан «живой» механизм протекания процесса полимеризации этилена.

На основе сопоставления структуры и каталитической активности ряда фенокси-иминных комплексов Ti и Zr высказаны соображения, объясняющие различия в их активности при полимеризации этилена.

**THE INVERSE PROBLEMS OF CHEMICAL KINETICS  
AND MULTICENTRALITY OF ION-COORDINATED CATALYTIC SYSTEMS FOR  
DIENE POLYMERIZATION**

**Monakov Yu.B., Spivak S.I.<sup>1</sup>**

Institute of Organic Chemistry USC RAS, Ufa, Russia

<sup>1</sup>Bashkir State University, Ufa, Russia

E-mail: s.spivak@bashnet.ru

**ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ПОЛИЦЕНТРОВОСТЬ  
ИОННО-КООРДИНАЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ**

**Монаков Ю.Б., Спивак С.И.<sup>1</sup>**

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Уфа

E-mail: s.spivak@bashnet.ru

При рекламе конкретного полимерного материала, прежде всего химики представляют «паспорт» данного полимерного материала, а именно, его кривую молекулярно-массового распределения (ММР). Действительно, кривая ММР несет большой объем информации о механизмах протекания реакции полимеризации и позволяет проанализировать качество конечного полимерного продукта. Поэтому задача детального исследования кривой ММР и построения ее математических моделей всегда рассматривается как основа при математическом моделировании процессов полимеризации.

В настоящей работе рассматриваются вопросы исследования каталитических систем, обладающих свойством полицентровости (существование активных центров (АЦ) различной природы и кинетической активности).

В отличие от простых веществ, не существует прямых экспериментальных методов получения кривых ММР полимеров. Поэтому всегда определяются какие-то свойства полимерных систем, зависящие от молекулярной массы или ММР. Далее, расчет ММР сводится к интегральным уравнениям Фредгольма первого рода. Другими словами, все существующие экспериментальные методы оценки вида кривой ММР полимера основаны на использовании зависимости между длиной макромолекул и каким-либо физико-химическим свойством изучаемого образца. Исходным экспериментально определяемым свойством служит гель-хроматограмма изучаемого объекта.

В работе проанализированы имеющиеся физико-химические методы фракционирования полимеров, при этом отмечены достоинства и ограничения каждого из них. Построена методика численного решения обратной задачи ММР, а именно:

$$q_w(x) = \int_a^b \psi(\ln \lambda) \cdot K(\lambda, x) d\lambda$$

где  $q_w(x)$  – экспериментальная гель-хроматограмма изучаемого полимера,  $x = \ln M$ ,  $M$  – молекулярная масса,  $K(x, \lambda)$  – ядро интегрального уравнения Фредгольма первого рода, которое подбиралось на основе конкретной кинетической схемы процесса полимеризации,  $\lambda$  – комплекс параметров данной кинетической модели,  $\psi(\ln \lambda)$  – искомая функция распределения активных центров полимеризации. Изложены алгоритмы численного решения обратной задачи ММР, разработанные на основе метода регуляризации А.Н.Тихонова.

Рассматриваются задачи ионно-координационной полимеризации. В качестве ядра  $K(x, \lambda)$  интегрального уравнения Фредгольма использована модель Флори. Расчетные функции распределения  $\psi(\ln \lambda)$  и их анализ позволили определить кинетические параметры для каждого активного центра полимеризации и проследить за их изменением в ходе реакции полимеризации.

**KEY INTERMEDIATES OF METALLOCENES AND POST-METALLOCENES  
CATALYZED OLEFIN POLYMERIZATION**

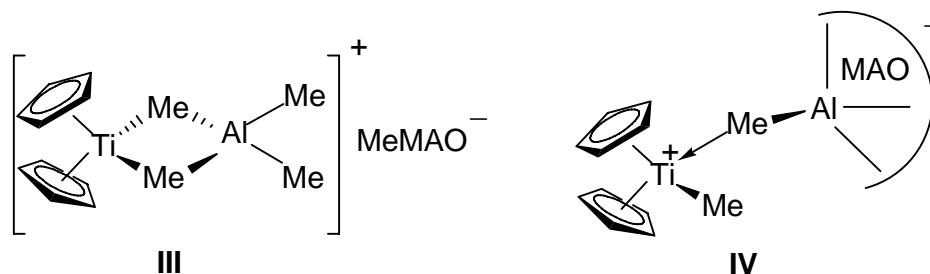
**Talsi E.P., Bryliakov K.P., Bochmann M.<sup>1</sup>, Semikolenova N.V., Zakharov V.A.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>University of East Anglia, Norwich, United Kingdom

E-mail: talsi@catalysis.ru

Methylaluminoxane (MAO) remains the most widely used co-catalyst for metallocene and post-metallocene based catalysts. Information on the structure of “cation-like” species formed upon activation of these catalysts with MAO is crucial in the understanding of polymerization activities. We present here the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopic study of the cationic intermediates formed upon activation of various metallocene and post-metallocene catalysts with MAO. The following metallocene catalysts have been investigated: (Cp-R)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (R= H, Me, 1,2-Me<sub>2</sub>, 1,2,3-Me<sub>3</sub>, 1,2,4-Me<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>, Me<sub>5</sub>, *n*Bu, *t*Bu), *rac*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(1-Ind-2-Me)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Benzind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(1-Ind-2-Me-4-Ph)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(1-Ind-4,5,6,7-H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, (1-Ind-2-Me)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>C(Cp-3-Me)(Flu)ZrCl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(Flu)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>(2-Ind)ZrCl<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>(2-Ind-4,5,6,7-H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, *rac*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Benzind)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TiCl<sub>3</sub> and [(Me<sub>4</sub>C<sub>5</sub>)SiMe<sub>2</sub>N<sup>*t*</sup>Bu]TiCl<sub>2</sub>. It has been found that in conditions approaching to real polymerization (Al/Zr or Al/Ti > 200), intermediates [L<sub>2</sub>M(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[Me-MAO]<sup>-</sup> (**III**) and L<sub>2</sub>MMe<sup>(+)</sup>←Me-Al<sup>(-)</sup>≡MAO (**IV**) (M = Zr or Ti) are present in the reaction solution. For the more restricted coordination gap aperture metallocenes, heterobinuclear ion pairs of type **III** strongly dominate in the reaction solution, whereas in the more open half-sandwich, disilyl bridged and constrained-geometry complexes, a closer approach of [Me-MAO]<sup>-</sup> is favored to give mainly ‘zwitterion-like’ species of type **IV** upon activation with MAO.

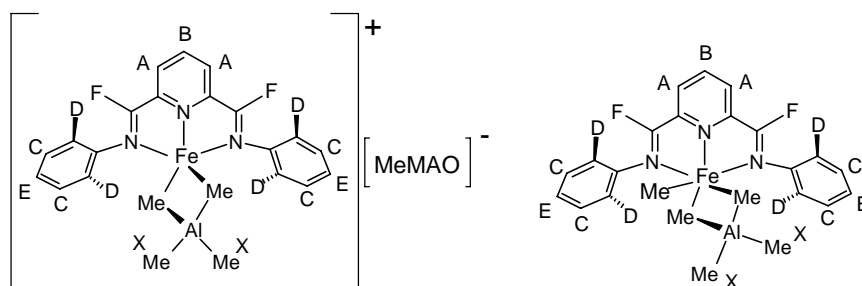


Ethene polymerization activity strongly depends on the Al/Zr ratio (Al/Zr = 200-1000) for the systems (Cp-R)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO (R = H, Me, *n*Bu, *t*Bu), while it changes insignificantly in the same range of Al/Zr ratios for the catalytic systems (Cp-R)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO (R = 1,2-Me<sub>2</sub>, 1,2,3-



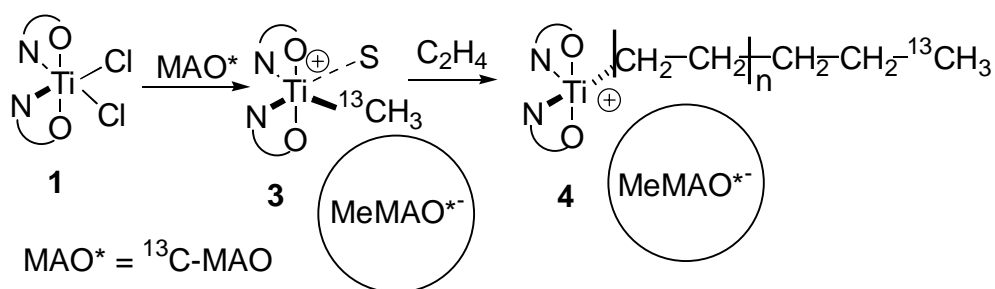
Me<sub>3</sub>, 1,2,4-Me<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>). These data are interpreted on assumption that complex **III** is the main precursor of the active centers of polymerization in (Cp-R)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO systems.

The intermediates of olefin polymerization over homogeneous catalysts based on 2,6-bis(imino)pyridine iron(II) chloride (LFeCl<sub>2</sub>) and AlMe<sub>3</sub> or MAO as activators have been studied by <sup>1</sup>H and <sup>2</sup>H NMR. In conditions approaching to real polymerization, neutral species of the type [LFe(II)(Cl)(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>] or [LFe(II)(Me)(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>] dominate in the reaction solution in LFeCl<sub>2</sub>+AlMe<sub>3</sub> systems, whereas in LFeCl<sub>2</sub>/MAO systems, ion pairs [LFe(II)(μ-Me)(μ-Cl)AlMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[Me-MAO]<sup>-</sup> (at Al/Fe < 200) and [LFe(II)(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[Me-MAO]<sup>-</sup> (at Al/Fe > 500) are the predominant species.



In recent years, olefin polymerizations with fluorinated bis(phenoxy-imine) zirconium and titanium catalysts, discovered by Fujita, have attracted considerable interest, especially with regard to their living nature. These catalysts should be activated by Lewis acidic co-catalysts such as methylaluminoxane (MAO) or AlR<sub>3</sub>/[CPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. For the first time, cationic species formed from bis[N-(3-tert-butylsalicylidene)-2,3,4,5,6-pentafluoroanilinato]titanium(IV) dichloride (L<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>) (**1**) by reaction with MAO or with AlMe<sub>3</sub>/[CPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> have been fully characterized by <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C NMR and EPR spectroscopy. From our results we can conclude that these reactions lead to the formation of outer sphere ion pairs [L<sub>2</sub>TiMe(S)]<sup>+</sup>[Me-MAO]<sup>-</sup> (**3**) and [L<sub>2</sub>TiMe(S)]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**3'**), respectively, with S being a weakly coordinated solvent molecule. In the absence of monomer, species **3** and **3'** are deactivated via transfer of the phenoxy-imine ligand to aluminium under formation of LAlMe<sub>2</sub>, and via reduction of Ti(IV) to Ti(III). Ion-pairs **3** and **3'** react with ethylene to yield the titanium polymeryl species identified as [L<sub>2</sub>TiP]<sup>+</sup>[Me-MAO]<sup>-</sup> (**4**) and [L<sub>2</sub>TiP]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**4'**), with P being a growing polymeryl chain. These results thus represent the first unequivocal observation of Ti-bound polymeryl species in a living phenoxy-imine titanium(IV)/MAO system.

KS-II-6



To be effective, MAO must be used in large excess with respect to the transition metal component. For practical applications, it would be desirable to decrease the amount of MAO activator due to the large cost of MAO. It was found that additions of triisobutyl aluminum (TIBA) increase the co-catalytic of MAO. The nature of this positive effect of TIBA has been elucidated in our studies.

Solutions containing mixtures of methylalumoxane (MAO) and  $i\text{Bu}_3\text{Al}$  give rise to  $^1\text{H}$  NMR signals indicative of the presence of the mixed alkyl aluminum dimers  $i\text{Bu}_2\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{Al}i\text{Bu}_2$  and of mixed clusters of the type  $(\text{AlMe}_{(1+2x-y)}i\text{Bu}_y\text{O}_{(1-x)})_n$ . These mixed clusters appear to have stronger Lewis acidic sites and greater hydrodynamic radii than comparable clusters present in solutions of MAO alone, as judged from EPR signals observed in these solutions upon addition of TEMPO. When  $(\text{SBI})\text{ZrCl}_2$  ( $\text{SBI} = \text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2$ ) is reacted with one of these mixed activator reagents, the mixed heterobinuclear cation  $[(\text{SBI})\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{Al}i\text{Bu}]^+$  appears to be formed, together with its methyl counterpart  $[(\text{SBI})\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ , normally predominant in the system  $(\text{SBI})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  at  $[\text{Al}]_{\text{MAO}}/[\text{Zr}]$  ratios above 100. In the presence of  $i\text{Bu}_3\text{Al}$  the formation of heterobinuclear cations is suppressed in favor of ion pairs containing the cation  $[(\text{SBI})\text{ZrMe}]^+$  in contact with a  $(\text{MAO}+\text{TIBA})$ -derived counter-anion. The greater reactivity of these contact-ion pairs, as compared to the normally prevalent  $\text{AlMe}_3$  adducts, as well as an increased Lewis acidity of modified MAO and the ensuing decreased coordination ability of  $[\text{Me}-(\text{MAO}+\text{TIBA})]^-$  counter ion as compared to  $[\text{Me-MAO}]^-$  are likely to contribute to the positive effects of TIBA additions on the co-catalytic activity of MAO.

The work was supported by RFBR grant 03-03-33034, INTAS grant 00-841 and Royal Society, grant no. 2004/R1-FSU.

**INTENSITY OF IR-ADSORPTION BANDS OF STRETCHING VIBRATIONS - NEW SPECTRAL CRITERIUM OF CHEMICAL ACTIVATION OF ADSORBED MOLECULES IN HETEROGENEOUS ACID- AND ACID-BASE CATALYSIS**

**Kazansky V.B.**

N.D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
E-mail: vbk@ioc.ac.ru

**ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ИК ПОГЛОЩЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ – НОВЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ В ГЕТЕРОГЕННО КИСЛОТНОМ И КИСЛОТНО–ОСНОВНОМ КАТАЛИЗЕ**

**Казанский В.Б.**

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
E-mail: vbk@ioc.ac.ru

Центральной проблемой изучения механизма гетерогенного катализа является контроль за активацией адсорбированных молекул. При этом в качестве спектрального критерия обычно используются низкочастотные сдвиги ИК полос валентных колебаний. В настоящем докладе в качестве дополнительного критерия, позволяющего судить об активации адсорбированных молекул в кислотном и кислотно-основном катализе, предлагается использовать интенсивности полос ИК поглощения.

Действительно, согласно основам спектроскопии, причиной возникновения колебательных ИК спектров является взаимодействие электромагнитного излучения с осциллирующими дипольными моментами химических связей. При этом интенсивности полос поглощения пропорциональны квадрату первых производных от дополнительных дипольных моментов, возникающих при растяжении химических связей, по нормальным координатам соответствующих колебаний. Другими словами, они непосредственно связаны с дополнительной поляризацией химических связей, при их колебательном возбуждении.

С другой стороны также общепринято, что активация адсорбированных молекул в кислотном и кислотно-основном катализе связана с их поляризацией активными центрами и что координатой реакции в этом случае как раз и является колебательное возбуждение. В этой связи, в настоящем докладе обсуждается возможность корреляции относительных интенсивностей колебательных полос поглощения в ИК спектрах адсорбированных молекул с их химической активацией в результате поляризации.

### KS-III-1

Рассмотренные примеры включают в себя связь интенсивности полос поглощения кислых гидроксильных групп в цеолитах с их кислотными свойствами и активацию при адсорбции на низко координированных катионах и кислых протонах легких парафинов и олефинов. Полученные результаты свидетельствуют об анизотропии поляризуемости адсорбированных парафинов, что проявляется в необычном распределении интенсивностей полос ИК поглощения от С-Н валентных колебаний. Установлено, что при повышенных температурах наиболее сильно поляризованные С-Н связи участвуют в гетеролитической диссоциации и дегидрировании парафинов. Таким образом, открываются новые возможности для более углубленного понимания селективности кислотно-каталитических реакций на атомно-молекулярном уровне.

Изучение олигомеризации этилена на водородных формах цеолитов показало, что взаимодействие адсорбированных молекул с протонами приводит к необычайно сильной поляризуемости также и составных колебаний двойной связи с деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$  групп. Это свидетельствует о концертном механизме элементарной стадии переноса протона, в которой принимают участие несколько химических связей.

Совокупность полученных результатов показывает, что предложенный новый спектральный критерий активации адсорбированных молекул в результате их поляризации имеет достаточно общее значение. При этом интенсивности полос поглощения изменяются при адсорбции легких парафинов в десятки раз, в то время как соответствующие низкочастотные сдвиги составляют всего лишь несколько процентов. Полученные результаты также показывают, что для тестирования в гетерогенном кислотном катализе кислых активных центров и кислотно-основных пар возможно вместо адсорбции модельных молекулярных тестов также использование и самих реагирующих молекул.

**APPLICATION OF SURFACE SCIENCE PHYSICAL METHODS  
FOR *IN SITU* INVESTIGATIONS OF MECHANISMS  
OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS**

**Bukhtiyarov V.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: vib@catalysis.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
ДЛЯ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЗМОВ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Бухтияров В.И.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: vib@catalysis.ru

Более, чем тридцатилетнее использование физических методов исследования поверхности, среди которых следует упомянуть дифракцию медленных электронов, рентгеновскую фотоэлектронную и Оже-электронную спектроскопию, спектроскопию рентгеновского поглощения, существенно продвинуло наше понимание таких явлений как хемосорбция, взаимодействие в адсорбированных слоях, реконструкция и химические реакции на поверхности твердого тела. Вместе с тем, данные этих методов, тестирующим объектом которых являются электроны, не могут быть напрямую перенесены в область технического катализа, прежде всего из-за проблемы “pressure gap”. Действительно, в условиях проведения Surface Science экспериментов ( $P < 10^{-4}$  Па) концентрация активных в каталитической реакции частиц может быть существенно ниже порога чувствительности используемого физического метода. Тогда регистрируемая информация будет иметь мало общего с реальной поверхностью работающего катализатора ( $P > 10^2$  Па).

Для решения данной проблемы в последние годы предпринимаются активные попытки развить новые или модернизировать известные методы исследования поверхности с целью проведения экспериментов при давлениях реального катализа. Среди методов, способных работать при высоких давлениях, следует упомянуть ИК абсорбционную спектроскопию с использованием поляризационной модуляции (PM IRAS) и спектроскопию генерации суммарной частоты (SFG), сканирующую туннельную и атомно-силовую микроскопию (СТМ и АСМ) и другие. Особое место среди этих методов занимает рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС),

## KS-III-2

которая в силу своей универсальности привлекает особое внимание исследователей – начиная с конца 70-х, примерно раз в десять лет предпринималась попытка создания *in-situ* РФЭС спектрометра.

Один из таких спектрометров высокого давления, специально разработанный фирмой Vacuum Generators, эксплуатируется в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Его первоначальная адаптация к проведению *in-situ* исследований каталитических реакций при давлениях до  $10^{-2}$  мбар была осуществлена в лаборатории металлических катализаторов [1]. Последующая модернизация спектрометра позволила увеличить давление газовой фазы во время проведения РФЭС измерений до 0.2-0.3 мбар [2], что всего лишь в несколько раз меньше, чем максимальные давления, используемые в современных спектрометрах, пристыкованных к стационарным источникам синхротронного излучения ALS (Беркли, США) и BESSY (Берлин, Германия) [3], возможности которых будут также обсуждены в данной презентации.

Следует, однако, отметить, что измерения в миллибарном диапазоне давлений не означают *a-priori* проведение реальных *in-situ* исследований механизмов каталитических реакций. Действительно, поверхностные частицы, обнаруживаемые на поверхности катализаторов при повышенных давлениях, не обязательно являются каталитически активными или интермедиатами реакции. Результаты, представленные в данной работе, показывают, что решение данной проблемы может быть достигнуто, если охарактеризование поверхности катализатора будет совмещено с тестированием каталитических свойств (активность и селективность) методами масс-спектрометрии или газовой хроматографии. Эффективность данного подхода будет продемонстрирована на ряде примеров, среди которых исследование реакций окисления СО на поверхности Pt, парциального окисления метанола в формальдегид на меди, разложения метанола на палладии и эпоксицирования этилена на серебре. Было показано, что во всех случаях удастся активировать поверхность и обеспечить протекание реакций в миллибарном диапазоне давлений, что дало возможность исследования работающих катализаторов поверхностно-чувствительными методами. Были идентифицированы каталитически активные частицы и интермедиаты реакции, изучена их природа, сделаны выводы об их роли в каталитических реакциях. Предложены или уточнены механизмы реакций.

Например, эпоксицирование этилена в присутствии модельного серебряного катализатора (поликристаллическая фольга) было изучено методами РФЭС *in situ* и реакционной масс-спектрометрии с переносом протона (ППР-МС). Основным

преимуществом этого, не часто используемого варианта метода масс-спектрометрии, в котором ионизация анализируемых молекул осуществляется за счет переноса протона в результате реакции со специально генерированным гидроксоний-ионом ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), является высокая чувствительность по отношению к углеводородам и их производным.

Показано, что при  $T \leq 100^\circ\text{C}$  серебро практически неактивно в образовании этиленоксида, что обусловлено блокированием поверхности карбонатными группами  $\text{CO}_3^{2-}$  и адсорбированными углерод-содержащими частицами  $\text{C}_x\text{H}_x$ . Нагрев образца до  $150^\circ\text{C}$  приводит к разложению карбонатов и выгоранию  $\text{C}_x\text{H}_x$  частиц; при этом, если давление реакционной смеси превышает 0.1 мбар, среди продуктов реакции появляется этиленоксид. Активная поверхность серебра содержит две формы адсорбированного кислорода в нуклеофильном и электрофильном состояниях. Последующий нагрев увеличивает выход  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  за счет Аррениусовского фактора, однако при этом наблюдается дезактивация поверхности, что, скорее всего, вызывается блокировкой поверхности приповерхностными формами кислорода. Обнаружена корреляция выхода этиленоксида с концентрацией электрофильного кислорода. Изменение угла наклона этой корреляции с температурой позволяет вычислить энергию активации ключевой стадии ( $\sim 50$  кДж/моль), которая очень хорошо совпадает с литературными данными, измеренными для стадии эпексидирования этилена. На основании этих данных сделан вывод о том, что электрофильный кислород является эпексидирующей этилен частицей. Этот результат, вместе с ранее полученными данными изотопных экспериментов, позволяет предложить новый механизм реакции (взамен известной треугольной схемы), включающий два канала образования продуктов полного окисления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ : через взаимодействие этилена с нуклеофильным кислородом и через ацетальдегид, образующийся из того же интермедиата, что и этиленоксид. Можно предположить, что ключевым интермедиатом является оксиметаллоцикл, роль которого сейчас активно обсуждается в литературе. Данный цикл экспериментов выполнен в сотрудничестве с Институтом Фритца-Хабера (Германия) на фотоэлектронном спектрометре, состыкованном с U/49-2 каналом BESSY.

Этот и другие примеры модельных исследований, представленные в данной работе, однозначно показывают, что *in-situ* исследования работающего катализатора позволяют приблизиться к пониманию реальных механизмов гетерогенных каталитических реакций. Это позволяет утверждать, что развитие и применение таких методик несомненно будет расширяться, а их результаты все чаще будут использоваться для улучшения каталитических свойств реальных катализаторов.

## KS-III-2

**Благодарность.** Часть данной работы была профинансирована Российским Фондом Фундаментальных Исследований, грант № 04-03-32667.

### Литература:

- 1 A.I. Boronin, V.I. Bukhtiyarov, A.L. Vishnevskii, G.K. Boreskov, V.I. Savchenko, Surf. Sci. 201 (1988) 195-210.
- 2 V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, Topics in Catal. 32 (2005) 3-15, 2005.
- 3 H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, D. Teschner, V.I. Bukhtiyarov, D.F. Ogletree, M. Salmeron, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 14340-14347.



**ON THE REGULARITIES OF THE PROCEEDING OF SURFACE STEPS IN A CATALYTIC REACTION****Matyshak V.A.**

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

**О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОТЕКАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТАДИЙ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ****Матышак В.А.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

Информация о строении и реакционной способности промежуточных комплексов является необходимой для установления детального механизма катализа.

Катализатор, его поверхность характеризуется большим количеством параметров. Среди них фазовый состав, межфазные границы, наличие ионов металлов в различном валентном и координационном состоянии, дефектность поверхности и т.д. Все перечисленные параметры - их качество, количество, соотношение центров разного типа - зависят неизвестным нам образом от воздействия реакционной среды, температуры, модифицирования, промотирования и т.д. Измерить перечисленные выше характеристики экспериментально - сложная проблема. Она становится практически неразрешимой, если пытаться изучить свойства катализатора, его поверхности непосредственно в условиях гетерогенно-каталитической реакции. Причина в том, что большинство применяемых сейчас физических методов исследования, в особенности широко распространенных методов электронной спектроскопии, нельзя использовать в условиях высоких температур, давлений, присутствия над поверхностью смеси газов. Вместе с тем, измерение этих параметров именно в условиях реакции является необходимым для понимания механизма катализа.

С другой стороны, любое изменение свойств поверхности отразится на составе и свойствах поверхностных комплексов. В инфракрасных спектрах при этом может измениться положение, интенсивность, форма полос поглощения (отражения, эмиссии). Может происходить исчезновение одних и появление других полос в спектрах, а также изменение скоростей образования и расщепления поверхностных комплексов. Все эти параметры, аккумулирующие в себе изменение свойств поверхности и объема

### KS-III-3

катализатора, могут быть измерены непосредственно в условиях реакции с помощью спектрокинетического метода. Суть метода состоит в одновременном измерении спектральных характеристик поверхностных соединений с помощью ИК-Фурье спектроскопии и скоростей образования продуктов реакции. Метод позволяет путем сравнения скорости превращения поверхностных комплексов со скоростями образования продуктов реакции определить, является ли данный поверхностный комплекс промежуточным в исследуемой реакции. Другими словами, метод позволяет исследовать отдельные, элементарные стадии суммарного процесса.

Такой экспериментальный подход, кроме информации о детальном механизме каталитических процессов, может выявить и более общие закономерности катализа, именно потому, что превращения промежуточных комплексов определяются всей совокупностью свойств катализатора. Эти надежды связаны с исследованием элементарных стадий одного и того же каталитического процесса на катализаторах различной структуры и химического состава. С нашей точки зрения, велика вероятность того, что обнаружится корреляция кинетических параметров элементарных поверхностных стадий реакции с физико-химическими свойствами катализаторов, которая позволит выявить природу энергетических барьеров элементарных стадий. При проведении такого сравнения необходимо быть уверенным в том, что механизм реакции на изучаемых катализаторах один и тот же.

На основе экспериментальных данных о промежуточных соединениях в каталитических реакциях окисления пропилена, восстановления оксидов азота с помощью CO или углеводородов, низкотемпературного окисления аммиака, превращения метанола [1,2] сформулирован следующий критерий:

на некотором множестве катализаторов механизм (последовательность элементарных стадий) данной реакции один и тот же, если исходные адсорбционные формы реагентов на них одинаковы.

Приводятся результаты рассмотрения сформулированного критерия с позиций принципа наименьшего действия [3] и принципа наименьшего движения [4]. Для подтверждения сформулированного критерия, анализируются литературные данные о свойствах промежуточных соединений. В частности, подробное исследование механизма окисления пропилена показало, что если при адсорбции пропилена образуется  $\pi$ -комплекс пропилена, то на катализаторе протекает реакция мягкого окисления пропилена до акролеина. Если же при адсорбции образуется  $\sigma$ -комплекс

пропилена, то на катализаторе осуществляется реакция глубокого окисления пропилена.

Еще одно подтверждение однозначного соответствия механизма реакции адсорбционным формам реагентов можно получить на примере реакции синтеза метанола. В соответствии с представлениями, развиваемыми в [5], синтез метанола на оксидных катализаторах протекает исключительно через  $\text{CO}_2$  и не может образовываться из  $\text{CO}$ .

По-видимому, наличие компенсационного эффекта [6] может быть объяснено только в том случае, если механизм реакции один и тот же на разных катализаторах, (т.е., только в том случае, если измерения относятся к одинаковой по природе стадии реакции на разных катализаторах).

Подтверждением является также существование реакций, которые эффективно протекают только на одном катализаторе. Это синтез аммиака на железе, образование малеинового ангидрида на пирофосфате ванадила, окисление этилена на серебре и т.д. Эти примеры показывают, что для одной реакции не существует большого числа механизмов, иначе были бы найдены и другие эффективные катализаторы этих реакций.

С использованием предлагаемого критерия проведен анализ физической природы активационных барьеров элементарных стадий реакции низкотемпературного окисления аммиака на оксидных катализаторах.

#### Литература:

- 1 Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М. Наука., 1996. С. 12-20.
- 2 Matyshak V.A., Krylov O.V. // Catal. Today. 1996. V.25. P.1.
- 3 Фейнман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М. Мир. 1968 с. 13-52. , Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т.6 Электродинамика С.94-118.
- 4 Rice P.O., Teller E.J., J. Chem. Phys., 1938, V.6, n4., p.489-496.
- 5 Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 2003. Т.44. №3. С.391.
- 6 Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М. Химия. 1979, С.53

## ADVANCES IN FTIR STUDIES FOR CATALYSIS

Tsyganenko A.A.

V.A. Fock Institute of Physics of St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia  
E-mail: tsyg@photonics.phys.spbu.ru

The lecture deals with the advances and new trends in application of IR spectroscopy for the studies of catalyst surfaces and the mechanisms of catalytic reactions. Since the first observations of surface species by means of IR spectroscopy this method became one of the most powerful tools in the studies of the nature of surface sites and reaction mechanisms.

Spectroscopy at low and variable temperatures enable us to broaden the number of test molecules for acid sites and besides ammonia pyridine and nitriles, to use CO, NO, H<sub>2</sub> or other molecules that do not adsorb at 300 K. Low-temperature adsorption of weak CH proton-donating molecules such as CHF<sub>3</sub>, acetylene and its derivatives, HCN and others enables one to characterize semi-quantitatively the basicity of surface electron-donating sites.

Adsorption dependence on coverage reveals surface heterogeneity that could be real or induced by adsorption due to lateral interactions between the adsorbed molecules. IR spectroscopy provides means to distinguish between these two cases and shows that interactions between the adsorbed molecules affect dramatically the observed strength of acid sites at high coverages. Isotopic dilution enables one to study the mechanism of interaction, which includes surface relaxation induced by adsorption.

Coadsorption of weak acids with basic molecules demonstrates the effect of induced Bronsted acidity, when in the presence of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, or H<sub>2</sub>S, protonation of such bases as NH<sub>3</sub>, pyridine or 2,5-dimethylpyridine (DMP) occurs on silanol groups that never manifest any Bronsted acidity with these bases in normal conditions. The effect suggests explanation for the known phenomenon of promotive action of the above gaseous acids in the reactions catalyzed by Bronsted sites. Induced basicity in the presence of adsorbed bases can also be detected spectroscopically.

At low temperatures unstable adsorption products or reaction intermediates could be trapped. So, CO activation on basic oxygen sites of a number of oxides is shown to occur via the formation of very reactive 'carbonite' CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> ion. Observation of spectra evolution with temperature provides information on the chain of reactant transformations and clarifies the mechanism of catalytic processes. This could be illustrated by catalytic reaction of 2,5-thiophene d<sub>2</sub> isotopic scrambling over activated CaO, which occurs effectively already at 200

K on the same sites that account for 'carbonite' formation and for homomolecular isotopic scrambling of CO.

Formation of catalysis intermediates often needs activation, and the corresponding IR bands cannot be seen, if adsorption occurs at too low temperature. Particularly interesting is the case of thermal activation of states that arise reversibly with heating and could not be stabilized by freezing. Activated surface complexes could have the geometry different from those formed normally on the same sites. Such "steric excitation", where the energy is stored in non-optimum structure, was established for several types of adsorption, the most studied so far is the case of CO in zeolites that besides the usual C-bonded complexes with the cations or OH-groups, forms energetically unfavorable O-bonded complexes.

Quantitative analysis of surface adsorption sites is not possible without the knowledge of absorption coefficients of test molecules. Both quantum chemical calculations and electrostatic approach predict the correlation between the frequency shifts on adsorption and the absorption coefficients. Recent data on CO adsorption on ionic surfaces are in a fair agreement with the theory.

KS-III-5

**MECHANISMS OF FORMATION OF CATALYTIC NANOSTRUCTURES AND THEIR EVOLUTION UNDER INFLUENCE OF CHEMICAL, PHYSICAL AND MECHANICAL FACTORS**

**Kukushkin S.A.**

Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS, St. Petersburg, Russia  
E-mail: ksa@phase.ipme.ru

**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР И ИХ ЭВОЛЮЦИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКИХ, ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ**

**Кукушкин С.А.**

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: ksa@phase.ipme.ru

Механизм и кинетика гетерогенных каталитических химических реакций, как хорошо известно, во многом определяются свойствами поверхности катализатора, распределением частиц катализатора по размерам и их морфологией. В процессе работы катализатора его поверхность может перестраиваться, а если катализатор представляет собой ансамбль наночастиц, то в этом ансамбле могут протекать различные эволюционные процессы, приводящие к деградации и изменению свойств катализатора. В докладе рассказывается о природе этих процессов.

Будет изложено современное состояние проблемы и оригинальные исследования термодинамики, кинетики зарождения и последующей эволюции ансамблей многокомпонентных наноструктур [1-3]. Рассказывается о природе фазовых превращений, протекающих в наносистемах при воздействии на них различных химических, физических и механических факторов [4-6]. В частности, рассматривается воздействие кислотности среды (PH) и электромагнитного излучения на процессы зарождения новой фазы.

Особое внимание уделяется проблемам фазовых переходов при росте и образовании новых композитных материалов, наноструктур и тонких пленок.

Излагается новый метод описания процесса зарождения многокомпонентных и многофазных наноструктур, основанный на использовании теории возмущений, развитой автором [2]. Рассматривается изотермическое и неизотермическое Оствальдовское созревание ансамблей многокомпонентных nanoостровков новой фазы, являющееся одной из причин деградации свойств катализаторов. Затрагивается целый

комплекс вопросов, таких как распределение наноструктур по размерам, их миграция как целого, морфологическая устойчивость и др. Приводится методика расчета областей сосуществования фаз в многокомпонентных наносистемах.

В докладе изложена теория, описывающая влияние упругих механических полей на рост когерентных наноструктур на поверхностях подложек и показана возможность управления ростом этих структур [5]. Излагается теория релаксации упругой энергии [6], позволившая не только предсказать, но и реально вырастить монокристаллические нанопленки (толщиной от 5 до 200 nm) карбида кремния на кремнии гексагональной модификации, не имеющие напряжений [7].

В докладе будут рассмотрены вопросы описания ранних стадий образования нанопор в твердых телах [6], играющих важную роль в процессе протекания различных химических реакций на поверхности материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке УК "Созвездие", С.-Петербург, Фонда поддержки науки и образования, С.-Петербург и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты: № 06-03-32467 и № 06-01-00447).

#### Литература:

- [1] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов, Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). Спб. Наука. 1996, 304 с.
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // УФН, (1998) , т. 168, (10), 1083-1116.
- [3] A.V. Osipov, F. Schmitt, S.A. Kukushkin and P. Hess // Phys. Rev. B (2001) v.64, 421-427.
- [4] S.A. Kukushkin and A.V. Osipov // Phys. Rev.B, (2002). v. 65, 410-414.
- [5] S.A. Kukushkin and A.V. Osipov, F. Schmitt, and P. Hess //Semiconductors, 2002, **36**, 1097-1105.
- [6] S. A. Kukushkin. J. Appl. Phys., 2005, **98**, 033503-12.
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.К. Гордеев, С.Б. Корчагина // Письма в ЖТФ, 2005, т.31, (20) , С.6-13.

**IN SITU NMR SPECTROSCOPY IN HETEROGENEOUS CATALYSIS.  
KINETIC STUDIES OF REACTION MECHANISMS**

**Stepanov A.G., Parmon V.N., Freude D.<sup>1</sup>**

Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Abteilung Grenzflächenphysik, Universität Leipzig, Linnéstraße 5, 04103 Leipzig, Germany  
E-mail: stepanov@catalysis.ru

More than two decades of the development and application of high resolution solid state NMR spectroscopy (MAS NMR) to the study of hydrocarbon conversion were indispensable for development of modern concepts of catalysis science

Present time progress in the development of NMR technique has allowed also to perform in situ measurements at high temperature (up to 300 °C and even higher), where mostly the reactions on the catalyst surface occur. This stimulates in situ NMR monitoring the kinetics of the reactions which are of importance for catalysis. The kinetics parameters being obtained can represent the basis for a performance of theoretical quantum chemical calculation of the reaction pathways and can also be the benchmarks to evaluate the accuracy of computational methods by comparing theoretical results with the experimental data.

In this presentations we demonstrate the possibilities of in situ MAS NMR spectroscopy in monitoring the kinetics of chemical reactions on solid acid catalysts in a wide temperature range, from room temperature to 300 °C and the characteristic reaction time ranged from a few minutes to a few hours. Facilities of both <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C MAS NMR with regard to sensitivity of the NMR methods to detecting slow and fast reactions are analysed.

Importance of the kinetics measurements for clarifying the mechanisms of activation and transformation of hydrocarbons is illustrated with the particular examples of the study of the reactions of hydrogen exchange, <sup>13</sup>C-labeled carbon scrambling, isomerization and cracking on solid acidic catalysts and Zn-loaded zeolites. Particular attention is drawn to the significance of simultaneous monitoring the kinetics of the transformation of different fragments of hydrocarbon molecules. This is crucial for evaluation of the different pathways of the hydrocarbon activation and conversion.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 04-03-32372), INTAS (grant no. 03-51-5286) and the Deutsche Forschungsgemeinschaft, project FR 902/15.



## CAN QUANTUM CHEMISTRY HELP TO TAYLOR A CATALYST FOR A PARTICULAR REACTION?

**Witko M.**

Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences,  
ul. Niezapominajek 8, 30 239 Cracow, Poland  
E-mail: ncwitko@cyf-kr.edu.pl

At present, a main goal of catalytic science is to tailor the most active and selective catalyst for a particular reaction. This requires understanding of a mechanism of the reaction and of the catalyst role, which cannot be obtained without a detailed knowledge of its physical and chemical properties. Such a goal demands synergy between two parallel and complementary approaches: experimental and theoretical, and gives the opportunity to manufacture catalyst for a particular reaction. In the following the role of theory will be will be illustrated on the example of V-O systems.

Vanadia-based catalysts are used in many different processes that belong to various types of chemical reactions. They catalyze mild (ammo)oxidation, oxidative dehydrogenation, dehydrocondensation, dehydrocyclization and many oxidation processes. Vanadia with mixture of other oxides (Mo-O, Ti-O, Sb-O) is used in a few industrial processes such as oxidation of propene into acrolein and acrylic acid, benzene to maleic anhydride, anthracene to anthraquinone or propylene to acrylonitrile.

A wide application of  $V_2O_5$  as catalyst follows from a fact that its crystallites may exhibit two structurally different types of faces: surface built of chemically saturated atoms and those built of unsaturated cations and anions. Both show different behavior in catalytic reactions by performing a complex multi-step operation on the reacting molecule through activation of some of the bonds within reactant and hindering those interactions, which could result in unwanted product.

In the lecture the energetic stability of low-indices (010), (100) and (001) $V_2O_5$  surfaces will be compared based upon periodic DFT calculations. The electronic structure and activity of structurally different surface oxygen sites will be discussed using both cluster and periodic approaches. Adsorption of hydrogen leading to the formation of surface hydroxyl and water species as well as hydrogen migration through the surfaces will be considered. Creation of surface oxygen vacancies will be undertaken and followed by their re-oxidation through the gaseous oxygen.



# **ORAL PRESENTATIONS**

- |                    |   |
|--------------------|---|
| <b>SECTION I</b>   | <b>HETEROGENEOUS CATALYSIS OF<br/>REDOX REACTIONS</b>                       |
| <b>SECTION II</b>  | <b>ACID-BASE HETEROGENEOUS AND<br/>HOMOGENEOUS CATALYSIS</b>                |
| <b>SECTION III</b> | <b>METHODS OF INVESTIGATION OF THE<br/>MECHANISM OF CATALYTIC REACTIONS</b> |



**MECHANISMS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC PROCESSES IN AQUEOUS MEDIA AND ROLE OF PLATINUM GROUP METALS FOR REDOX CATALYSIS****Ananiev A.V.**Institute of Physical Chemistry, RAS Moscow, Russia  
E-mail: ananiev@ipc.rssi.ru**МЕХАНИЗМЫ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ И РОЛЬ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В КАТАЛИЗЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ****Ананьев А.В.**Институт физической химии РАН, Москва  
E-mail: ananiev@ipc.rssi.ru

Интерес к гетерогенно-каталитическим реакциям в водных средах обусловлен возможностью их применения в технологиях ядерного топливного цикла. Катализ может быть использован для разложения ряда органических и азотсодержащих неорганических соединений, препятствующих успешной переработке жидких радиоактивных отходов, а также для стабилизации ионов актинидов в заданных степенях окисления. Однако, несмотря на перспективность применения, гетерогенный катализ не занял до настоящего времени достойного места в современных радиохимических технологиях. Причиной этого, на наш взгляд, является отсутствие фундаментальной научной базы, позволяющей надежно прогнозировать протекание гетерогенно-каталитических окислительно-восстановительных процессов и поведение катализаторов в реакционных системах при долговременном использовании. Поэтому, наряду с прикладными исследованиями, в последнее время всё большее внимание уделяется поиску и исследованию фундаментальных закономерностей гетерогенно-каталитических процессов в водных средах. Здесь особое место занимает изучение механизмов каталитических реакций и выяснение роли активной поверхности катализаторов в их иницировании.

В докладе изложены результаты исследования механизмов каталитических реакций в водных нитратных средах на примере каталитического разложения ряда органических и азотсодержащих неорганических соединений – компонентов жидких радиоактивных отходов и окислительно-восстановительных реакций ионов урана, нептуния и плутония. Проанализированы также результаты сравнительного изучения поведения катализаторов на основе металлов платиновой группы в азотнокислых растворах, и продемонстрировано влияние характеристик их поверхности на активность и устойчивость. Рассмотрена роль платиноидов в иницировании окислительно-восстановительных процессов в азотнокислых растворах.

**STUDY OF THE CO INTERACTION WITH THE SURFACE OF OXIDE CATALYSTS BY ISOTOPE EXCHANGE METHOD**

**Brejeva N.V., Zhavoronkova K.N.**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

E-mail: n\_breeva@mail.ru

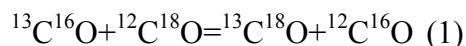
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СО С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДНЫХ И ЦЕМЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА**

**Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: n\_breeva@mail.ru

Реакция гомомолекулярного изотопного обмена в молекулах CO:



является одной из модельных реакций, позволяющей исследовать взаимодействие CO с поверхностью катализаторов. В этом качестве она была использована для изучения каталитических свойств ряда оксидов: ZnO, CuO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в работах Л.А. Касаткиной с сотрудниками.[1-4]. В этих работах было показано, что на всех изученных оксидах наблюдаются две температурные области протекания реакции, характеризующиеся различными значениями энергии активации.

В настоящей работе были исследованы промышленные катализаторы, используемые для процессов с участием CO, в частности, для реакции конверсии CO с водяным паром.

Были исследованы: катализатор **низкотемпературной конверсии CO с водяным паром**, НТК-10-2ФМ, приготовленный на основе двойной медьцинковой соли и высокоглиноземистого особо-чистого цемента — тальюма. Исследованы также отдельные композиции этого катализатора: катализатор ЦКА(ZnO/галлюмин), CuO-талюм и галлюмин (цементный носитель, полученный из тальюма путем его гидратации, что приводило к значительному увеличению удельной поверхности). Эти катализаторы были приготовлены в НИАПе в лаборатории проф. Е.З. Голосмана

Кроме того, в работе исследован ряд оксидов:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9.5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

На рисунке 1, а и б, представлена зависимость K<sub>уд</sub> от температуры в координатах уравнения Аррениуса для исследованных оксидных, в том числе цементных катализаторов.

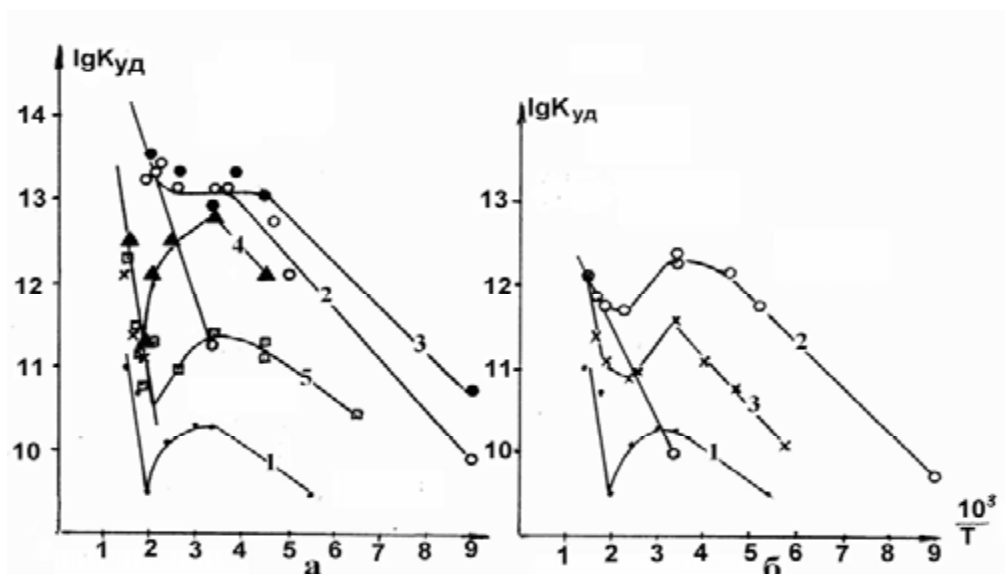


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности катализаторов от температуры в координатах уравнения Аррениуса.  
 а)  $Al_2O_3$  (1), НТК-10-2ФМ(2), ЦКА(3),  $CuO$ -галлюм (4), галлюмин (5).  
 б)  $Al_2O_3$  (1),  $ZrO_2$  (2),  $La_2O_3/Al_2O_3$  (3).

Видно, что характер температурной зависимости  $K_{уд}$  этих катализаторов приблизительно одинаков: наблюдаются две температурные области протекания ГМИО  $CO$ , низкотемпературная (1) и высокотемпературная (2), с различными величинами энергии активации, и между ними переходная область, где с повышением температуры  $K_{уд}$  снижается до определенного минимального значения, а при дальнейшем повышении температуры начинается область 2. Такой характер температурной зависимости типичен для оксидов металлов [1-5].

На некоторых оксидных катализаторах при повышении температуры имел место гетерообмен  $C^{18}O$  с кислородом поверхности. Это можно было наблюдать по уменьшению суммарной концентрации  $C^{18}O$  в газовой смеси. В таблице 1 указаны температуры, при которых гетерообмен становится заметным, и представлены начальные скорости гетерообмена при указанных температурах и отношения скоростей гомообмена к скорости гетерообмена.

Таблица 1.

Гетерообмен  $C^{18}O$  с поверхностным кислородом катализатора.

катализатор	$T^{\circ}C$	$K_{уд}$ ГМИО $\frac{молекCO}{см^2c}$	$R_{гет}$ $\frac{атO}{см^2c}$	$\lambda = \frac{N_n}{N_2}$	$\frac{K_{уд}}{R}$
$ZrO_2$	400	$1.0 \cdot 10^{12}$	$6.0 \cdot 10^{11}$	0.6	1.6
галлюмин	390	$1.9 \cdot 10^{12}$	$6.6 \cdot 10^{11}$	0.15	2.8

## ОР-1-2

Видно, что для  $ZrO_2$  и галюмина это отношение невелико; можно сделать вывод, что гетерообмен вносит значительный вклад в скорость изотопного обмена в области 2. На катализаторах  $ZnO$ /галюмин и НТК-10-2ФМ при максимальной температуре их исследования, т.е. 250 °С, гетерообмен отсутствовал (на  $\gamma-Al_2O_3$  гетерообмен не наблюдался при  $T < 420$  °С). На рисунке 1а видно, что точки в области 2 для галюмина,  $CuO$ /талюма,  $La_2O_3/Al_2O_3$  ложатся практически на одну прямую, что свидетельствует об одинаковом механизме обмена на них (гетерообмен с кислородом поверхности).

Наличие 2-х температурных областей протекания ГМИО объясняется различием механизма обмена в пределах этих областей, что, в свою очередь, обусловлено участием в обмене разных форм хемосорбированного СО. Исследование адсорбции СО показало, что по мере уменьшения температуры количества адсорбированного СО уменьшается, по-видимому, уменьшается и количество молекул, адсорбированных в той форме, которая участвует в обмене по низкотемпературному механизму. Это приводит к тому, что скорость обмена с повышением температуры снижается (переходная область) до тех пор, пока не подключится высокотемпературный механизм с более высокой энергией активации.

### Литература:

- 1 Некипелов В.Н., Касаткина Л.А. // Кинетика и катализ.1970,Т.11, №3,с.683-691.
- 2 Некипелов В.Н., Касаткина Л.А. // Кинетика и катализ.1970,Т.11,№4,с.910-915.
- 3 Некипелова Л.Г., Касаткина Л.А.// Кинетика и катализ.1973,Т.14, №4,с.1003-1009.
- 4 Касаткина Л.А., Лихова Л.А., Сиушева Л.С.//Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. вып.130, М..1984, с.120-125
- 5 Михеева Т.М., Касаткина Л.А. Волынкина Л.Я. // Тр. МХТИ, 1987, вып.147. с.71-79



**CARBON OXIDE HYDROGENATION OVER Fe-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS****Itkulova Sh.S., Zakumbaeva G.D., Brodskii A.R., Yaskevich V.I., Kildibekova G.**

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty,  
Kazakhstan  
E-mail: ioce.lac@topmail.kz

**ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА Fe-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ****Иткулова Ш.С., Закумбаева Г.Д., Бродский А.Р., Яскевич В.И., Кильдибекова Г.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Республика Казахстан  
E-mail: ioce.lac@topmail.kz

В литературе описаны различные механизмы гидрирования оксида углерода, реализация которых зависит в первую очередь от природы используемого катализатора. Классический «карбидный» механизм, предложенный Фишером и Тропшем и развитый другими авторами, включающий диссоциативную адсорбцию оксида углерода с последующим гидрированием поверхностного углерода до метильных групп и их полимеризацией с образованием высших углеводородов, по мнению большинства авторов, приложим для кобальтовых катализаторов, а для катализаторов на основе железа более приемлем механизм внедрения СО.

В настоящей работе в реакции гидрирования оксида углерода были исследованы биметаллические железосодержащие катализаторы, промотированные иридием и нанесенные на оксид алюминия. Физико-химические свойства 10 % Fe-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов изучены методами РФА, электронной микроскопии, ТПВ, ТПД, ИКС и Мессбауровской спектроскопии. После реакции гидрирования проводилось термопрограммированное восстановление катализаторов с целью выявления образования поверхностных углеродсодержащих соединений.

Катализаторы готовились методом пропитки с последующей термообработкой и активацией. Содержание металлов (Fe+Ir) составляло 10 мас. %, количество второго металла – промотора варьировалось в пределах от 5 до 30 мас.% от суммы металлов. Катализаторы испытывались в проточной установке при варьировании температуры от 200 до 400 °С, давления от 1 до 30 атм, объемной скорости от 100 до 5000 ч<sup>-1</sup>, соотношение СО/Н<sub>2</sub> составляло 1/2. Исходные и конечные газообразные продукты реакции анализировались хроматографическим методом в режиме on-line. Жидкие

### ОР-I-3

продукты реакции собирались в ловушке и далее после разделения фракций анализировались хроматографическим методом.

Основными продуктами гидрирования оксида углерода на 10 % Fe-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах при T = 275-350 °С, давлении 10-25 атм, объемной скорости – 1000-3000 ч<sup>-1</sup> являются углеводороды (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алканы и алкены нормального и изо-строения), спирты C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, диоксид углерода, а также в небольших количествах образуются высшие спирты C<sub>3+</sub>, альдегиды и углеводороды C<sub>6+</sub>. Конверсия оксида углерода в этих условиях составляет 35-50 %. Повышение температуры (>375 °С) приводит к росту конверсии оксида углерода и к преимущественному образованию метана и диоксида углерода.

Мессбауровской спектроскопией было установлено, что в исходных 10 % Fe-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах имеются мелкодисперсные (< 6 нм) парамагнитные фазы железа, суммарное относительное содержание которых ~ 60 %. В восстановленных образцах присутствуют следующие формы железа: α-Fe и Fe<sup>0</sup> в мелкодисперсном состоянии, а также две формы Fe<sup>2+</sup>. Предполагается, что мелкодисперсная фаза соответствует железу, находящемуся в составе биметаллических Fe-Ir кластеров.

Электронно-микроскопическим методом было подтверждено, что введение иридия (5-30 мас.% от суммы металлов) способствует диспергации железа. В биметаллических катализаторах наблюдается более равномерное распределение на поверхности носителя частиц металлов, имеющих, в основном, размер около 4.0 нм.

Методом ТПВ было показано, что в биметаллических катализаторах снижается температура восстановления железа, усиливающаяся с увеличением содержания второго металла: 252 → 221, 388 → 320, 670 → 524 °С.

В ИК спектре при адсорбции СО на 10 % Fe-Ir(95:5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах возникают полосы поглощения при 1650, 2120, 2180, 2280 и 2320 см<sup>-1</sup>. Последняя полоса поглощения относится к физически адсорбированному СО<sub>2</sub>. При совместной адсорбции СО+Н<sub>2</sub> появляется дополнительное плечо при 2060 см<sup>-1</sup>, которое в отличие от других полос поглощения сохраняется при вакуумировании системы. При повышении содержания Ir интенсивность этого пика возрастает, что позволяет отнести его к мостиковой форме СО адсорбированного на Ir<sup>n+</sup>. Полосу поглощения при 1650, сдвигающуюся к 1600 см<sup>-1</sup> при совместной адсорбции СО+Н<sub>2</sub>, можно отнести к структурам Н—С=О<sub>адс.</sub> Полосы поглощения при 2120 и 2180 см<sup>-1</sup> соответствуют СО, адсорбированному на Fe, находящемуся в различной степени окисления. Высокие

значения полос поглощения свидетельствуют о высокодисперсном состоянии катализатора.

При термопрограммированном восстановлении катализатора, проводившемся после реакции гидрирования оксида углерода, во всех случаях было выявлено образование метана, возрастающее с ростом температуры. Это свидетельствует о наличии углерода на поверхности катализатора, который может образоваться в результате диссоциативной адсорбции CO (ур. 1), либо при определенных условиях может иметь место реакция Будуара - диспропорционирование CO (ур. 2).



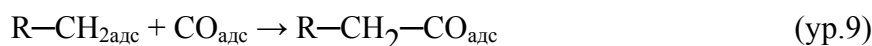
Образование на всех катализаторах значительных количеств CO<sub>2</sub> (от 6 до 40 % в зависимости от условий процесса) происходит за счет взаимодействия CO с адсорбированным кислородом (ур. 5), а также не исключен вклад реакции Будуара (ур. 2).



Образование наряду с углеводородами сопоставимых количеств кислородсодержащих продуктов, преимущественно этанола, позволяет допустить и наличие ассоциативной адсорбции CO (ур. 6), дальнейшее гидрирование которого приводит к образованию кислородсодержащих продуктов (ур. 7-8).



Внедрение адсорбированного CO в углеводородную цепь (ур. 9) и последующее гидрирование приводят к образованию высших кислородсодержащих продуктов. Механизм внедрения не исключает образование углеводородов в результате элиминирования воды.



Все возможные стадии образования интермедиатов и конечных продуктов могут происходить на различных активных центрах биметаллического катализатора.

**MECHANISMS OF ALKANE TRANSFORMATION OVER Zn-CONTAINING ZEOLITES ACCORDING TO KINETIC AND SPECTROSCOPIC DATA**

**Kolyagin Yu.G., Ordonsky V.V., Fajula F.<sup>1</sup>, Ivanova I.I.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

<sup>1</sup>UMR 5618 ENSCM/CNRS/UM1, 34296 Montpellier cedex, France

E-mail: [iiivanova@phys.chem.msu.ru](mailto:iiivanova@phys.chem.msu.ru)

**МЕХАНИЗМЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ НА Zn-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ ПО КИНЕТИЧЕСКИМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ**

**Колягин Ю.Г., Ордомский В.В., Фажула Ф.<sup>1</sup>, Иванова И.И.**

Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>1</sup>UMR 5618 ENSCM/CNRS/UM1, 34296 Montpellier cedex, France

E-mail: [iiivanova@phys.chem.msu.ru](mailto:iiivanova@phys.chem.msu.ru)

Каталитическое превращение низкомолекулярных алканов и газовых конденсатов в ароматические углеводороды, а также в высокооктановые добавки к моторным топливам является одной из важнейших задач современной нефтепереработки и нефтехимии. Цинксодержащие цеолиты относятся к одним из наиболее перспективных катализаторов в данных процессах. Однако во многих случаях создание высокоэффективных гетерогенных контактов на основе цеолитов затруднено из-за отсутствия детальных сведений о механизмах превращений углеводородов на таких системах.

Целью данного исследования было установление основных закономерностей и особенностей механизмов превращения пропана, н-гексана и циклогексана на цинксодержащих цеолитах.

В качестве катализаторов использовали кислотные и цинксодержащие формы цеолитов MFI с соотношениями Si/Al равными 35 и 2000. Цинксодержащие катализаторы готовили методом пропитки раствором нитрата цинка и последующего прокаливания. Содержание цинка составляло 2 и 8 мас.%. В качестве реагентов были выбраны пропан, н-гексан и циклогексан.

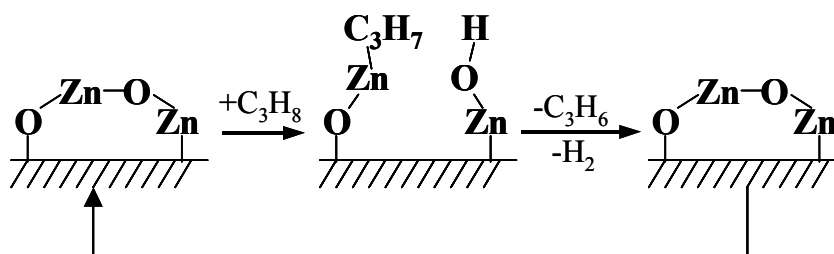
Согласно данным, полученными методами РФА, УФ и ИК-спектроскопии, цинк присутствовал как в катионных позициях цеолита, так и в виде оксида. Причём введение 2 мас.% цинка приводило к образованию наночастиц оксида цинка в каналах

цеолита, а при содержании Zn 8 мас.% было также зафиксировано образование более крупных частиц ZnO, расположенных на внешней поверхности цеолитных кристаллов.

Сопоставление начальных скоростей превращение алканов (пропана, н-гексана и циклогексана), с количеством активных центров на различных катализаторах, показало, что на начальных стадиях превращения пропана основную роль играют апротонные цинксодержащие центры, а за конверсию н-гексана и циклогексана отвечают протонные брэнстедовские центры.

Кинетический анализ основных маршрутов процессов на кислотных и Zn-содержащих цеолитах позволил заключить, что введение цинка приводит к увеличению вкладов реакций дегидрирования и ароматизации в превращение всех трёх исследованных углеводородов. В случае пропана активность цинксодержащих катализаторов заметно превосходила активность кислотных форм. При этом принципиально менялся состав начальных продуктов и, соответственно, механизм начальных стадий процесса. Если на кислотном цеолите H-MFI на начальных стадиях процесса основным маршрутом был протолитический крекинг, приводящий к образованию метана и этилена, то на цинксодержащих катализаторах основной первичной реакцией было дегидрирование с образованием пропилена, а вклад продуктов крекинга составлял не более 5 % от доли превращённого реагента.

Исследование начальных стадий превращения пропана на катализаторах Zn/H-MFI методами спектроскопии <sup>13</sup>C ЯМР ВМУ и ИК-спектроскопии *in situ* показало, что активация пропана происходит путём диссоциативной адсорбции на цинкоксидных центрах с одновременным образованием н-пропильной группы, связанной с атомом цинка, и Zn-OH группы. Последующие дегидрирование пропильной группы, рекомбинация и десорбция молекулярного водорода, приводят к появлению пропилена и регенерации каталитического центра:



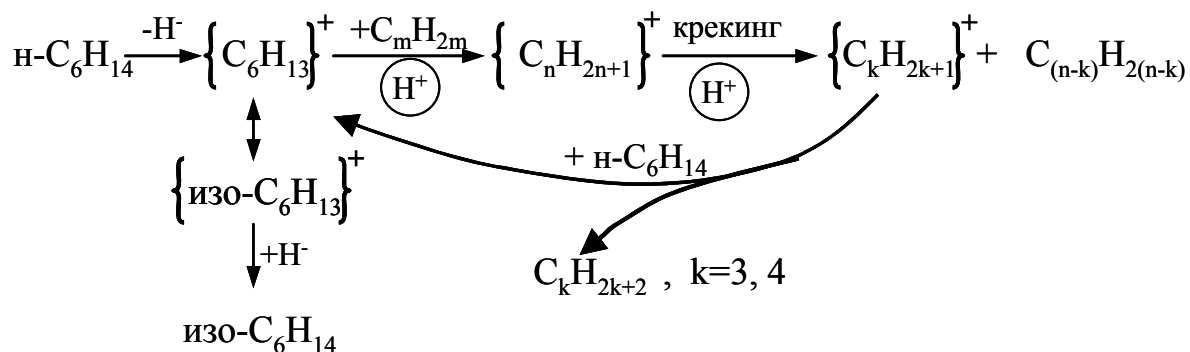
Методом спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР *in situ* было также обнаружено преимущественное обогащение протием метильной группы в ходе HD-обмена между дейтерированным пропаном и кислотными OH-группами Zn-содержащих цеолитов H-MFI, что подтвердило предложенный механизм активации пропана.

#### ОР-I-4

В случае *n*-гексана и циклогексана модифицирование цинком приводило к падению активности катализаторов. Кроме того, введение цинка не изменяло состав первичных продуктов, в основном это были продукты крекинга с небольшой долей продуктов дегидрирования, изомеризации и циклизации. На Zn/H-MFI лишь в незначительной степени падала доля крекинга и увеличивалась доля изомеризации по сравнению с кислотной формой.

HD-обмен между дейтерированным *n*-гексаном и кислотными OH-группами цеолитов происходил как в метильные, так и в метиленовые группы.

Исследование начальных стадий превращения *n*-гексана-<sup>13</sup>C методом спектроскопии <sup>13</sup>C ВМУ ЯМР *in situ*, показало преимущественное образование изобутана, пропана и изогексанов в качестве основных первичных продуктов как на модифицированных цинком, так и на кислотных катализаторах. При этом не наблюдалось образование этана и метана. Это указывает на цепной карбений-ионный механизм активации *n*-гексана, который включает в себя стадию зарождения цепи, например, путем крекинга *n*-гексана с образованием олефина, инициирующего гидридный перенос и последующие стадии олигомеризации и крекинга.



Таким образом, проведённое исследование показало, что механизмы превращения алканов на Zn-содержащих цеолитах MFI зависят от длины цепи углеводорода. Активация пропана происходит путём диссоциативной адсорбции на цинкоксидных центрах, а *n*-гексана – по цепному карбений-ионному механизму на протонных центрах.

Авторы благодарят фонды РФФИ и INTAS и программу НАТО «Science for Peace» за финансовую поддержку. Колягин Ю.Г. выражает признательность фирме «Хальдор Топсе» за аспирантскую стипендию.

**IRON EFFECT UPON ALKANES CRACKING OVER MODIFIED NATURAL ZEOLITES**

**Konuspaev S.R., Kadirbekov K.A., Sarsekova A.T., Nurbaeva R.K., Koscheev S.V.<sup>1</sup>,  
Salanov A.N.<sup>1</sup>, Zaikovskii V.I.<sup>1</sup>**

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan  
<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: kkairati@mail.ru

**ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ КРЕКИНГЕ ПАРАФИНОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ**

**Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К., Кошеев С.В.<sup>1</sup>,  
Саланов А.Н.<sup>1</sup>, Зайков В.И.<sup>1</sup>**

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан  
<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: kkairati@mail.ru

Активность модифицированных форм природного цеолита определяется раскрытием на их поверхности льюисовских кислотных центров. Катализаторы крекинга твердого технического парафина были получены кислотным модифицированием природных цеолитов по общеизвестной методике. В качестве катализаторов крекинга твердого технического парафина были испытаны образцы природного цеолита Шанканайского месторождения: НЦШМ-1, НЦШМ -2, НЦШМ -3 и НЦШМ -4, где образец НЦШМ -4, получен двухступенчатой обработкой природного цеолита сначала минеральной затем органической кислотой, а остальные - однократной, двухкратной и трехкратной обработкой минеральной кислотой.

Активность модифицированных природных цеолитов зависит не только от условий крекинга, но и от способа модифицирования, определяющего химический состав и структуру. В таблице 1 представлены сравнительные данные по каталитической активности синтезированных катализаторов.

## ОР-1-5

Таблица 1. Крекинг парафина на модифицированных цеолитных катализаторах при температурах 530-560°C и скорости подачи сырья 2 час<sup>-1</sup>

Катализатор	T °C	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Выход целевых продуктов, %	Конверсия, %	Содержание олефинов, %	Бромное число
НЦШМ -1	540-560	23,75	16,85-22,62	41,2 -65,9	70,55	113,0
НЦШМ -2	540	24,6	26,0	56,8	74,62	84,6
НЦШМ -3	530	23,0	19,0	53,4	72,87	53,4
НЦШМ -4	540	26,0	31,9	56,9	70,74	67,0

Несмотря на неполное каталитическое превращение крекируемого сырья, можно заметить, что выход  $\alpha$ -олефинов в 2 раза выше на катализаторе, полученном двухступенчатой обработкой природного образца - НЦШМ -4, в котором содержание оксида железа минимально - 1,2 % мас. (природный цеолит содержит до 10 % мас. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после обработки 1,75н HCl - 2,7 % мас. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В связи с этим нами с привлечением РФЭС и электронной микроскопии исследованы образцы исходного и дезактивированного модифицированного природного цеолита.

РФЭ-спектры регистрировали на спектрометре KRATOS с использованием излучения MgK<sub>α</sub>,  $h\nu = 1486,6$  эВ. Расчет энергий связей элементов проводили с использованием в качестве внутреннего стандарта линий C1s, значение которого принимали 284,8 эВ. Расчет поверхностного содержания элементов проводили на основе эмпирических факторов элементной чувствительности, приведенных Бриггсом для анализаторов с постоянной энергией пропускания. РФЭС-характеристики образцов природного цеолита представлены в таблице 2. На поверхности исходного модифицированного природного цеолита обнаружены заряженные формы кремния, алюминия и железа, ионов натрия не обнаружено, очевидно, они полностью удаляются с поверхности при обработке соляной кислотой. О количестве этих ионов можно судить относительно площади спектра алюминия.

Таблица 2. РФЭС характеристики модифицированного природного цеолита

Элемент уровень	НЦШМ <sub>исх</sub>		НЦШМ <sub>Лотраб.</sub>	
	E <sub>св.</sub> (кЛб)	Э/Al	E <sub>св.</sub> (кЛб)	Э/Al
C 1s	284,8	31,16	284,8	74,56
O 1s	532,4	5,58	534,1	62,64
Na 2s	—	—	1073,4	97,02
Al 2p	74,6	1	76	1
Si 2p	103,1	1,9	104	15,66
Fe 2p	711,9	2,26	711,8	46,27



На поверхности отработанного катализатора поверхностные ионы окисляются, резко возрастает количество железа, кремния, углерода и появляются ионы натрия (таблица 2). Если увеличение количества углерода идет в результате науглероживания, то рост количества железа и кремния можно объяснить только топохимическими реакциями, проходящими в твердой фазе. Значительное количество углерода на поверхности катализатора предполагает активное участие в процессе не полностью удаленного при кислотном модифицировании компонента природного цеолита – ионов железа. Данное предположение подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM–2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением  $1,4\text{Å}$ ). Электронно–микроскопические снимки высокого разрешения указывают на образование углеродных нитей, представляющих собой нанотрубки.

Толщина их стенок составляет примерно 5 нм, структура образована атомными слоями графита. На поверхности преобладают трубки с почти параллельными оси слоями графита. Эти трубки растут на металлических частицах катализатора. Однако, виновником образования углеродных нитей, в основном, является железо. Об этом свидетельствует наличие мелких частиц металлического железа во внутренних полостях углеродных нитей. Более крупные частицы железа присутствуют на поверхности катализатора в изолированном виде размером 70–90 нм. Микроаналитические эксперименты, проведенные на электронном микроскопе системы Philips CM–20, оборудованном EDAX–спектрометром (EDAX– рентгеновская энерго–дисперсионная спектроскопия элементного анализа) обнаружили на поверхности катализатора в больших количествах углерод и железо. Существенные химические сдвиги в спектрах говорят о нахождении железа в различных зарядовых состояниях.

Таким образом, можно сделать заключение, что при термической обработке, и особенно при длительной высокотемпературной эксплуатации катализатора, на поверхность цеолита из внутренней поверхности (пор и каналов) диффундируют оксиды железа и других элементов, которые являются причиной дезактивации катализатора.

**CATALYTIC PYROLYSIS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE OVER  
MICROPOROUS AND MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES****Kumar N., Agullo J.<sup>1</sup>, Berenguer D.<sup>1</sup>, Gomez A.<sup>1</sup>, Marcilla A.<sup>1</sup>, Salmi T., Murzin Yu.D.**Laboratory of Industrial Chemistry, Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University,  
20500 Turku/Åbo, Finland<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante,  
Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain  
E-mail: nkumar@abo.fi

Catalytic pyrolysis of polymers is a promising option for waste plastics recycling as it can provide several advantages over other currently used methods: the temperature of pyrolysis can be reduced by the catalytic effect, a high degree of selectivity towards commercial value fuels or chemicals can be achieved by selecting a suitable material as catalyst. This can help in solving environmental problems of fossil fuel reserves depletion and scarce space availability for landfilling are at once enhanced [1-2]. Hence the production of diesel-like fuels can be achieved by the implementation of a catalytic pyrolysis process using the plastic waste coming from recycling activities as a raw material. The aim of this work is synthesis of microporous and mesoporous molecular sieve catalysts with different structures and acidity such as H-ZSM-5, H-MCM-22 and H-MCM-41 for application in catalytic pyrolysis of low density polyethylene.

### Experimental

Na-ZSM-5, Na-MCM-22 and Na-MCM-41 microporous and mesoporous molecular sieves were synthesized in 300 ml autoclaves by methods mentioned in references with some modifications [3-6]. The proton forms of Na-ZSM-5, Na-MCM-22 and Na-MCM-41 were obtained by ion-exchange with ammonium chloride, pH neutralization, drying and calcination in a muffle oven. The catalysts have been characterized by XRD, nitrogen adsorption, X-ray fluorescence, FTIR of adsorbed pyridine and SEM. The catalytic testing in the LDPE pyrolysis has been carried out by TGA analysis. The TGA weight loss curves has been taken as measurement of the catalytic activity [7]

### Results and discussion

The X-ray powder diffraction patterns of Na-ZSM-5, Na-MCM-22 and Na-MCM-41 exhibited that the materials had highly phase pure ZSM-5, MCM-22 and MCM-41. The scanning electron micrographs showed their typical morphology. The XRD pattern of Na-MCM-22 zeolite is given in Figure 1. The nitrogen adsorption measurements revealed the following order in increasing surface area: Na-ZSM-5 < Na-MCM-22 < Na-MCM-41. The

acidity measurements of the H-ZSM-5, H-MCM-41 and H-MCM-22 catalysts by FTIR of adsorbed pyridine and TPD of ammonia showed that all the materials possess Lewis and Brønsted acid sites. Catalytic pyrolysis of low density polyethylene (LDPE), the main constituent of plastics wastes, over proton modified microporous and mesoporous molecular sieves have been investigated. The catalytic activity pattern decreased as follows: H-MCM-22 > H-MCM-41 > H-ZSM-5-31 (Figure 2). A comparison of the catalytic results shows that structure of zeolite, acidity, pore size and surface area are important parameters for a catalyst to be active in the catalytic decomposition of LDPE. The influence of structure of zeolite and mesoporous material, acidity, porosity and surface area will be discussed in detail for the catalytic pyrolysis of LDPE.

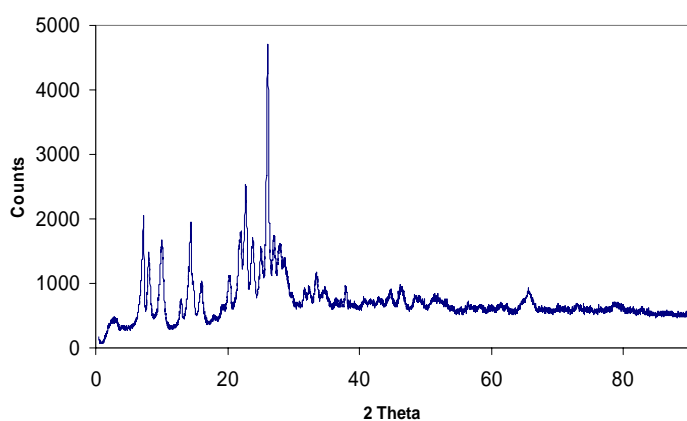


Fig. 1.

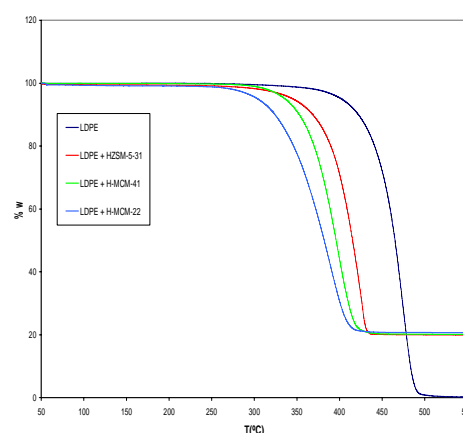


Fig. 2.

## References:

- 1 J. Aguado and D. Serrano. Feedstock Recycling of Plastic Wastes. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK (1999).
- 2 T. A. J. Hardenberg, L. Mertens, P. Mesman, H. C. Muller, C. P. Niocolaides, Zeolites 12 (1992) 685.
- 3 M. K. Rubin, P. Chu, U. S. Patent 4954325 (1987).
- 4 R. Ravishanker, D. Bhattacharya, N. E. Jacob. S. Sivasanker, Microporous Materials 4 (1995) 83.
- 5 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. American Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
- 6 K. M. Reddy, C. Song, Catalysis Lett. 36 (1996) 103.
- 7 Marcilla A., M.I. Beltran, F. Hernandez and R. Navarro, Applied Catalysis A: General. 278 (2004) 37-43.

**MECHANISM OF CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER COPPER AND NICKEL CATALYSTS****Lapidus A.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Tishkova L.A., Mishenkova T.N.**

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: gaidai@ioc.ac.ru

**МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ****Лapidус А.Л., Гайдай Н.А., Некрасов Н.В., Тишкова Л.А., Мышенкова Т.Н.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: gaidai@ioc.ac.ru

Взаимодействие  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2$  представляет теоретический и практический интерес, поскольку предполагает вовлечение стабильной молекулы в химические реакции для получения практически важных соединений. Ранее [1] нами были изучены превращения смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  в присутствии металлов  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ , нанесенных на углеродные волокна и волокнистые материалы. Основным продуктом реакции на  $\text{Co}$ - и  $\text{Ni}$ -катализаторах является  $\text{CH}_4$ , а на  $\text{Fe}$ - и  $\text{Cu}$ -системах -  $\text{CO}$ . Показано, что наиболее активными и селективными были катализаторы на основе активированного нетканого углеродного материала (АНМ), содержащие 10 % (вес.)  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$ . На этих катализаторах нестационарными, изотопными и кинетическими методами изучен механизм образования  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Эксперименты в нестационарной области позволили выбрать кинетическую модель, адекватно описывающую стационарное поведение катализаторов, и предложить схему процессов образования  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ .

Переходные процессы исследовали методом отклика, наблюдая изменение состояния системы в ответ на резкое изменение концентрации одного или обоих компонентов реакционной смеси. Опыты проводили в установке малого объема, соединенной с времяпролетным масс-спектрометром МСХ-6, что позволяло анализировать реакционную смесь непосредственно в ходе сравнительно быстрых релаксационных процессов. Время пребывания (т.е. отношение объема реактора к скорости потока подаваемой смеси) не превышало 8 с. Это учитывалось при построении релаксационных кривых. Измерялись следующие массовые числа: 2 (водород), 15 (метан), 18 (вода), 28 (оксид углерода), 44 (диоксид углерода). В опыте следили за изменением концентрации только одного компонента с периодичностью 1 с.

$H_2$ - $D_2$  обмен исследовали в той же установке, что и переходные процессы. Степень обмена определяли по количеству HD.

Кинетику реакций изучали в стеклянной цельнопаяной проточно-циркуляционной установке с обогревом реакционного цикла при атмосферном давлении. Опыты проводили при начальных парциальных давлениях  $P_{CO_2}^o = 0,08-0,33$ ,  $P_{H_2}^o = 0,40-0,92$  и специально вводимого оксида углерода  $P_{CO}^o$  до 0,067 атм., температурах 360-420 °С для никелевого и 560-620 °С для медного катализаторов, объемных скоростях  $CO_2$  - 400-24000 ч<sup>-1</sup>. Было показано, что изученные реакции протекали в кинетической области.

Единственными продуктами реакции на медных катализаторах являются CO и H<sub>2</sub>O.

Опыты по адсорбции и десорбции H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> и по вытеснению одного компонента другим (типа H<sub>2</sub>+He/CO<sub>2</sub>+He в прямом и обратных направлениях, косая черта означает резкую смену условий) показали, что адсорбция H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> на медных катализаторах быстрая, а десорбция медленная. CO<sub>2</sub>, который адсорбируется более прочно, чем водород, вытесняет его с поверхности значительно быстрее, чем H<sub>2</sub> вытесняет CO<sub>2</sub>. На рис.1 приведено изменение концентрации CO при напуске реакционной смеси на катализатор после адсорбции H<sub>2</sub> и в обратном отклике.

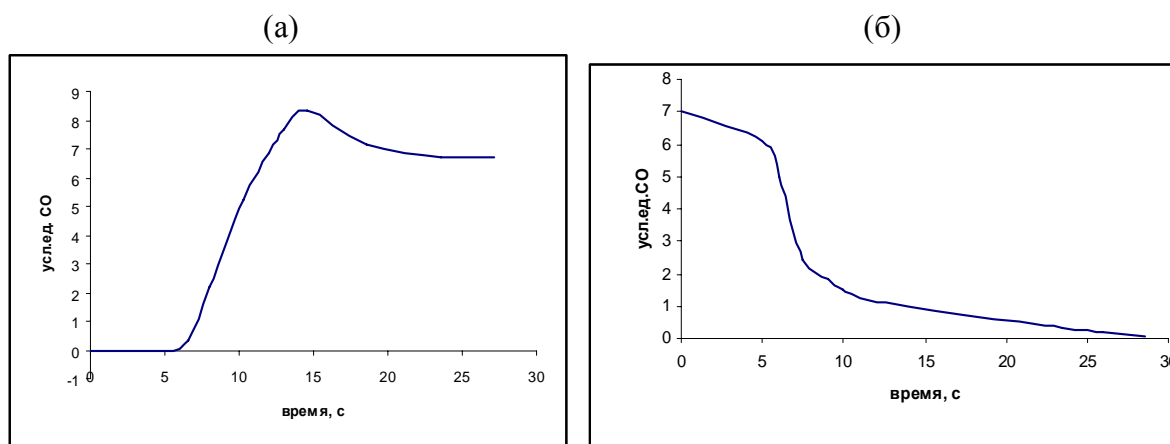


Рис.1. Изменение концентрации CO в откликах  $(H_2+He)/(H_2+CO_2)$  (а) и  $(H_2+CO_2)/(H_2+He)$  (б). Cu/АНМ, 455 °С.

Как видно из рис.1а, имеется задержка выхода CO, связанная с вытеснением H<sub>2</sub> (этим обусловлен и максимум на релаксационной кривой) и адсорбцией CO<sub>2</sub>. Обратный отклик довольно медленный, что обусловлено прочной адсорбцией CO<sub>2</sub> на поверхности медного катализатора. Форма откликов свидетельствует о том, что H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> участвуют в реакции в адсорбированном состоянии.

Опыты по изучению H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> обмена показали, что степень обмена на Cu/АНМ при 450°С достигает 98 % и является равновесной. Поскольку реакция изотопного обмена

## ОР-1-7

включает разрыв связей  $H_2$  и  $D_2$ , адсорбция водорода в условиях опытов является диссоциативной.

Полученные экспериментальные данные наилучшим образом описываются следующим кинетическим уравнением:

$$r = k_1 \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^\gamma}{P_{H_2}^{0.5} + k_2 P_{CO_2} + k_3 P_{H_2O}} \quad (\gamma \text{ - коэффициент, учитывающий обратную реакцию}).$$

На основании нестационарных, изотопных и стационарных данных предложен механизм процесса, в котором медленной является стадия взаимодействия адсорбированного карбоксилатного комплекса и атома водорода.

На никелевом катализаторе при взаимодействии  $CO_2$  и  $H_2$  протекают следующие реакции:



Отклики с попеременным введением компонентов и отклики  $(He+H_2)/(H_2+CO_2)$  и  $(He+CO_2)/(H_2+CO_2)$  показали, что  $CO_2$  в условиях опытов адсорбируется слабо, гидрирование образующихся углеродных фрагментов протекает быстро. Было установлено, что реакция образования  $CH_4$  является последовательной.

Найдены следующие кинетические уравнения реакций 1-3.

$$r_1 = k'_1 \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^\gamma}{D}, \quad r_2 = k'_2 \frac{P_{CO} P_{H_2}}{D}, \quad r_3 = \frac{k_5 P_{CO}^2}{D},$$

$$\text{где } D = P_{H_2}^{0.5} + k'_3 P_{CO} + k_4 P_{H_2O}.$$

На основании стационарных и нестационарных данных предложен механизм процесса, в котором медленными стадиями образования  $CO$  и  $CH_4$  являются стадии взаимодействия атома водорода с адсорбированными карбоксилатным и формильным комплексами. Реакция Белла-Будуара протекает через медленную стадию взаимодействия адсорбированной молекулы  $CO$  с поверхностью катализатора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32306а).

Литература:

- 1 Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Тишкова Л.А., Гайдай Н.А., Мышенкова Т.Н. Нефтехимия. 2005. Т. 45. С. 274-280.

**NOVEL WAY TO THE SYNTHESIS OF THE HIGHLY EFFICIENT OXIDATIVE CATALYSTS BY Ag AND Au NANOPARTICLES IMMOBILIZATION IN SOL-GEL SILICATE MATRIXES**

**Magaev O.V., Fedotova M.P., Malysheva M.A., Knyazev A.S., Stadnichenko A.I.<sup>1</sup>, Boronin A.I.<sup>1</sup>, Izaak T.I., Vodyankina O.V., Kurina L.N.**

Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: vodyankina\_o@mail.ru

**НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ВЫСОКО ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ПУТЕМ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ**

**Магаев О.В., Федотова М.П., Малышева М.А., Князев А.С., Стадниченко А.И.<sup>1</sup>, Боронин А.И.<sup>1</sup>, Изаак Т.И., Водянкина О.В., Курина Л.Н.**

Томский государственный университет, Томск

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: vodyankina\_o@mail.ru

A method of nanoscale Ag and Au particle immobilization in the stabilized phosphate-silicate matrixes is firstly offered. It has been shown that Ag-containing catalysts are highly selective in contrast to Au-containing ones in the process of partial ethylene glycol oxidation. This fact has been explained by the ability of nanoscale Ag particles to the selective oxygen centre formation.

Переход к технологиям современного уровня требует принципиально новых материалов, функциональные параметры которых определяются свойствами формирующихся целенаправленным образом микрообластей, а также процессами, протекающими на атомарном, молекулярном уровнях в монослоях и нанобъемах. Фундаментальные знания физико-химических свойств наносистем, равно как и понимание механизмов процессов, реализующихся с участием наноразмерных частиц, локализованных в таких системах, определяют возможность их практического использования при разработке перспективных ресурсосберегающих каталитических технологий. Целью настоящей работы явилось выявление факторов, определяющих условия формирования и реакционную способность наноразмерных частиц серебра и золота в условиях процесса каталитического окисления этиленгликоля.

В работе предложен способ иммобилизации наноразмерных частиц Au и Ag в структурированной силикатно-фосфатной матрице, позволяющий контролировать одновременно процессы формирования и стабилизации наночастиц металлов с

## ОР-1-8

последующим их функционированием в каталитическом превращении этиленгликоля в глиоксаль. Основой для синтеза структурообразующей матрицы явился  $\text{SiO}_2$ , представляющий собой высокопористую систему, в которую вводились компоненты, обеспечивающие формирование наночастиц металла и их подвижность. В работе использованы два основных подхода к синтезу: 1. ступенчатый (последовательный) синтез каркасной силикатной структурообразующей матрицы с заданной пористостью с последующим введением активного компонента и получением наноразмерных частиц (НРЧ) металлов; 2. одновременный (одностадийный) синтез каркасной структурообразующей матрицы, совмещенный с введением прекурсоров наночастиц металла на стадии формирования силикагеля.

Для исследования структурных особенностей, морфологии, качественного и количественного состава поверхности и объема синтезированных материалов проведены исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Детальное исследование объемной структуры образца, размеров частиц металлов в зависимости от способа синтеза выполнено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Показано, что синтезируемые катализаторы содержат наночастицы, имеющие размеры от 5 до 100 нм в зависимости от природы металла, способа введения активного компонента, химического состава и пористой структуры матрицы. Каталитические системы на основе каркасных силикатных матриц имеют высокую термическую стабильность ( $T_{пл} > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Особенностью функционирования данных материалов является то, что окончательное формирование катализатора происходит непосредственно в реакторе под действием реакционной смеси. В присутствии этиленгликоля, глиоксаля, водорода, содержащихся в смеси, ионы металлов восстанавливаются и коалесцируют с образованием наночастиц.

Согласно данным метода РФЭС при термической обработке в условиях как восстановительной, так и окислительно-восстановительной реакционной смеси внутри гранул катализатора, благодаря наличию сформированной сети каналов, заполненных полифосфатом, происходит диффузия компонентов, в результате которой объем образца обедняется, а поверхность обогащается серебром и фосфором.

Каталитическая активность разрабатываемых материалов изучена в процессе окисления этиленгликоля. Обнаружено, что серебросодержащий катализатор (5 % мас. Ag) проявляет высокую активность, тогда как каталитическая система на основе золота гораздо менее активна в данной реакции. Селективность по целевому продукту –



глиоксалу – составила, соответственно, 65 – 70 % (для Ag) и 4 – 8 % (для Au) при конверсии 86 – 94 % (для Ag) и 30 – 40 % (для Au). Таким образом, катализатор на основе наночастиц серебра оказался более активен, чем известные нанесенные системы и массивное поликристаллическое серебро. По результатам каталитических экспериментов установлено, что повышенная селективность и активность нанокomпозитного катализатора, содержащего на поверхности серебро в виде НРЧ, проявляется в широком диапазоне, как температур, так и содержания кислорода в реакционной смеси в отличие от традиционных массивных и нанесенных Ag катализаторов. Анализ структуры поверхности катализатора с использованием физико-химических методов дает возможность объяснить этот факт повышенной стабильностью НРЧ Ag в структуре силикатно-фосфатной матрицы. Изучено влияние способа введения активного компонента, а также химического состава структурообразующей матрицы на каталитическую активность нанокomпозитных систем. Показано, что, при изменении содержания фосфора в составе композитной системы от 5 до 15 % мас. происходит увеличение селективности по глиоксалу, что, возможно, связано с изменением поверхностной концентрации и/или размера наночастиц серебра.

Низкая активность золотосодержащей системы может быть связана со слабым взаимодействием НРЧ золота с кислородом в условиях окислительного каталитического процесса, возможно, из-за низкой адсорбционной способности золота для частиц с размерами, превышающими 30Å. Действительно, согласно данным РФЭС золото, входящее в состав образцов силикатной матрицы, характеризуется сильным спеканием после воздействия реакционной среды, при этом его состояние не меняется и характеризуется  $E_{св}(Au4f) = 84.6$  эВ, что интерпретируется нами как спекание именно крупных (>30 Å) наночастиц металлического золота. В связи с этим, можно полагать, что дизайн активных золотосодержащих катализаторов связан со стабилизацией НРЧ с весьма малыми размерами, например, в силикатно-фосфатной матрице.

Таким образом, установлены закономерности формирования материалов, содержащих наночастицы Au и Ag, найдены подходы к направленному дизайну нанокomпозитов, обладающих высокой каталитической активностью и стабильностью к воздействию высокой температуры и кислородсодержащей реакционной смеси.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям ГК № 02.442.11.7013 и грантом Фонда Президента РФ № МК-1571.2005.3.

**NICKEL EFFECT ON COMPONENTS STATE AND HDS ACTIVITY IN ALUMINA SUPPORTED HETEROPOLYTUNGSTATES****Palcheva R., Spojakina A., Petrov L.**

Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

E-mail: kiyky@ic.bas.bg

Tungsten containing catalysts are used extensively in important hydrotreating processes including hydrodesulfurization (HDS) of oils. These processes play an essential role in the production of environmentally friendly fuels. The strict environmental regulations are the driving force for development of more active catalysts. Identification of the active phases is a very important to prepare catalysts with the optimal concentration of suitable components. It was shown that hydrodesulfurization activity of NiW catalysts is related with the nickel-tungsten interaction phase formation. In this aspect the heteropolycompounds are especially interesting for preparation of hydrotreating catalysts because they contain both fundamental and promoting elements (heteropoly anion and counter cation) in a single compound of defined structure.

The nickel effect on the HDS activity of catalyst prepared using the tungstophosphoric acid (TPA) demands special attention because nickel is known as the best promoter in the W-containing hydrotreating catalysts.

Here the influence of the Ni concentration and the preparation conditions of the alumina supported NiW catalysts modelled using TPA, its Ni salt and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> salt on their components state and HDS activity has been examined.

The catalysts have been prepared by incipient wetness impregnation of alumina with aqueous solution of TPA (HPW) and its Ni salt (NiPW). The Ni content is varied using previous loading of the Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> salt solution on the support. The catalysts were dried at 120°C 4h and calcined at 400 °C 2h. The loaded tungsten and nickel are about 19 wt.% and 1-4.5 wt. %, respectively.

The samples are characterized by BET, IR, and XPS methods. The thiophene conversion in C<sub>4</sub>-hydrocarbons at 350 °C was used to evaluate the HDS activity of the catalysts. The calcined catalyst were pretreated 1h with H<sub>2</sub>S at 400°C prior to catalyst test. After activation the catalysts were flushed with argon and feeding with the reaction mixture of thiophene (6 vol. %) and hydrogen.

The IR spectrum of the acid supported on alumina (HPW) compared to the spectrum of the TPA shows that initial compound is destroyed partially: the characteristic bands decrease

their intensities, new appearing bands are overlapped. IR spectra show the presence of the polymeric compounds with W-O-W, W-O-Ni bonds as well as NiO phase. The Al(Ni) phosphate phases are also revealed. The perturbation of the bridge bands of the primary structure in the Ni –containing samples with high intensity could confirm the Ni inclusion in the bridge bonds substituting tungsten: W-O-Ni bonds.

According to the XPS data the  $WO_xS_y$ ,  $NiS_x$ ,  $WS_2$ -like species and multiple increase of the phosphorus surface concentration is observed after sulfidation. Nickel from the loaded nickel polytungstate reacts with the alumina support forming nickelaluminate like phase. A little amount from previously added Ni provides a preservation of the nickel in the loaded Ni salt of the TPA on the surface. Added nickel also increases its and the W surface concentration after sulfidation as well as a sulfidation of the tungsten.

The initial activity of the samples is higher significantly than the steady-state conversion. It shows that the phase composition of the heteropolytungstates supported and sulfided with  $H_2S$  is altered during the reaction. Initial activity is related, most probably, with SH-groups formed during sulfidation (also remaining OH-groups). Oxosulfided tungsten species and the above mentioned Ni and W-sulfided species could participate in the thiophene conversion. The principal role in a formation of active sites and their steady-state activity plays the sulfided mixed NiW phase. At a higher Ni content the nickel forms a separated phase along with the Ni-species included in the mixed NiW phase. At high amount of added previously Ni an increase of the HDS activity is observed as result of cooperation between two separated NiS and  $WS_2$  phases.

**CATALYTIC ABATEMENT OF LIQUID AND GASEOUS INDUSTRIAL POLLUTANTS: THE TRANSBOUNDARY CO-OPERATION EXPERIENCE**

**Preis S., Kallas J., Kachina A., Kuznetsova E.<sup>1</sup>, Kozlov D.<sup>1</sup>, Vorontsov A.<sup>1</sup>**

Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: Sergei.Preis@lut.fi

In 2003 the Academy of Finland opened a new programme “Russia in Flux” with the objective to develop the co-operation activity of scientists in Finland with scientists in Russia. The project proposal from Lappeenranta University of Technology (LUT) and the Boreskov Institute of Catalysis in Novosibirsk (BIC) was accepted and financed by the Academy for 2004-2006, project 208134. The research team consists of two units at the Laboratory of Separation Technology of LUT and the Group of Photocatalysis on Semiconductors, Department of Non-Traditional Catalytic Processes, BIC. The work on the project involves also the University of Colorado at Boulder (CU) and Tallinn University of Technology (TUT). The acute technogenic environmental problems studied by the research team include aqueous and gaseous discharges from pulp and paper industry, containing refractory and persistent compounds, and pollution of air and groundwater with the residues of warfare agents - rocket propellants (RP), basically unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH), and chemical warfare agents (CWA). The solution methods under consideration are photocatalytic and heterogenous Fenton oxidation of lignin, the abundant aqueous waste of pulp and paper industry, gas-phase photocatalytic oxidation (PCO) of malodorous thiols, aqueous and gaseous PCO of rocket propellant unsymmetrical dimethyl hydrazine, and aqueous PCO of chemical warfare agents.

Problems under consideration have an acute character for the environment in Northern and Arctic countries due to fragile character of nature in severe climate conditions. From the other hand, the natural factors shaped the profile of this regions’ industry as mainly pulp and paper production with heavy pollution of major water bodies and air with toxic chemicals. The presence of rockets using liquid fuels, the high toxicity class chemicals, inevitably causes acute environmental problems for the population. Both activities – pulp and paper production and rocket launching – are believed to be the main sources of immunity depressants in Barenz region areas.

Natural slow, more than 200 days, decomposition of lignin results in formation of toxic phenolics, aldehydes, ketones, methanol and carbonic acids. The current strategies of wastewater treatment are ineffective against lignin: the only effective white rot fungi-based biological oxidation is problematic in non-sterile conditions. The search for the best available technology for thiols abatement is still in progress: the disadvantages of known oxidation methods are the transformation of sulphur to its volatile acidic dioxide and the loss of catalyst

activity even with platinum. PCO over titanium dioxide may present a potential alternative for the air treatment strategies mentioned above for the ambient conditions, at which the reaction proceeds effectively, although higher temperatures may be also applied: PCO may convert sulphur into non-volatile sulphate, which opens certain prospective for the research.

UDMH is used massively as the RP component; the problem is derived from its spills creating the fatal hazard the population is exposed to. UDMH and the products of its natural oxidation, nitrosoamines, are highly toxic, carcinogenic and mutagenic. The problem arose due to multiple space rocket launches, military activities and the disarmament accompanied with massive storage termination and transportation. Little may be found published on UDMH decomposition avoiding secondary pollution with  $\text{NO}_x$  inevitably formed in incineration.

Some CWA are organophosphorous and organosulphurous compounds. One of the most dangerous CWA, O-ethyl-S-2-(N,N-diisopropilamino)-ethylmethylthiophosphonate, a.k.a. VX-gas, was accumulated in large amounts and needs safe disposal. Destruction of CWA is an urgent task in view of requirements of CWA convention and possible emergency exposures. PCO is the most powerful method for degradation of organic compounds and may be used for CWA elimination.

The reactions' pathways, their kinetic characteristics, the optimum conditions for the best performance at the lowest cost were set as objectives of the present research.

## Results

The predominant role of OH-radical was established in aqueous PCO reactions of lignin. This found a proof in the following facts:

- the PCO efficiency increased with increasing concentrations of lignin; maximum efficiency, characteristic for aromatic compounds, was not achieved up to 400 ppm of lignin;
- the highest PCO efficiency was observed in neutral and slightly basic media, despite the fact that the best adsorption was in acidic media;
- PCO benefited from introduction of hydrogen peroxide in acidic medium due to promoted OH-radical formation;
- there was no direct mineralisation of lignin on the photocatalyst surface, since aldehydes were observed in the bulk solution;
- the addition of  $\text{Fe}^{2+}$  ions, up to 0.05 mM, to the lignin solution leads to the drastic increase of PCO efficiency; a further increase in ferrous ion concentration results in a decrease in PCO efficiency.

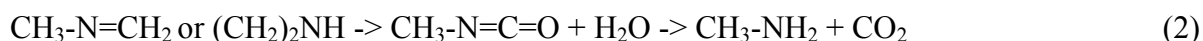
Wet oxidation under sub-critical water conditions showed promising results in lignin elimination from concentrated debarking waters.

PCO and thermal catalytic decomposition (TCD) products for ethanethiol (ET,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ ) in continuous flow reactor were  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , acetic acid was

## OP-I-10

identified as PCO by-product. The limits of ET concentration and the reaction conditions, at which the reactor work was stable for indefinite time, were established. The deactivation of TiO<sub>2</sub> was found to follow the coverage of the catalyst only with titanium sulphate: no organic compounds were found in catalyst rinsing water. The reaction kinetics appeared to be independent on the reaction temperature, which may be explained by adsorption decreasing with temperature compensating the increase of reaction rate. TCD appeared to decompose ET to products similar to PCO with much smaller rate and shorter catalyst lifetime.

The ultimate products from gas-phase PCO of UDMH include nitrogen, ammonia, carbon dioxide and water. N-methyl methanimine CH<sub>3</sub>-N=CH<sub>2</sub> or ethylenimine (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH, methyl isocyanate CH<sub>3</sub>-N=C=O, and methyl amine CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> were identified as transient PCO by-products. The apparent PCO reaction pathway is:



Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) was only observed adsorbed on the TiO<sub>2</sub> in batch experiments. No nitrogen oxides were observed in continuous flow or transient PCO due to the low PCO rate for ammonia. The UDMH catalytic decomposition products, in the absence of UV light were similar to the PCO ones, although neither nitrogen nor nitrogen oxides were observed. The ultimate N-containing species in the batch PCO experiments were N<sub>2</sub> (90-92%), HNO<sub>3</sub> (8-10%) and NH<sub>3</sub> (<1%). The reaction apparently follows the first order kinetics and the rate does not depend on temperature from 373 to 433 K. Some catalyst deactivation of the catalyst in continuous flow PCO was observed at temperatures below 393 K due to accumulation of nitric acid; the activity was restored after the catalyst was heated above 393 K without UDMH in the gas stream.

UDMH also is easily mineralized by heterogeneous Fenton oxidation in aqueous solutions. Formic acid, nitromethane and N-hydroxy-N-methyl-methanamine were identified as by-products. No extremely toxic nitroso dimethylamine was observed. The composition of intermediates remained similar at the pH range from 1 to 8. Formic acid accumulated in alkaline media pH indicating slower mineralization. The deactivation of the heterogeneous catalyst was not observed.

Since direct studies with VX are restricted for safety reasons, less toxic simulation substance cysteamine-S-phosphate sodium salt (CPSS) was chosen as an experimental object. Similarly to VX, CPSS contains P-S-C bonds, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-part and amino group, which allows certain analogy. CPSS was easily oxidised photocatalytically in aqueous solutions. Phosphate

part of CPSS was straightforwardly mineralised, sulphur was oxidised from its reduced state. Amino group, generally transformed to ammonia, was partially oxidised to nitrite and nitrate in alkaline media. Acetate as a major carbonaceous product mineralised via oxalate and formate intermediates. The fastest degradation of the CPSS was observed under neutral media conditions. The optimum concentration of CPSS for PCO within the experimental conditions was not found: the higher CPSS concentration the faster its photocatalytic degradation.

The findings described above are not final: the co-operation between BIC and LUT is under further development. The deepest gratitude goes to Prof. John L. Falconer (CU) for the support and valuable advises. The contribution of industrious students Ekaterina Kozlova (BIC), Pavel Kolinko (BIC), Elina Portjanskaja (TUT), Denis Klauson (TUT) and Africa Boleko Ribas (University of Barcelona) is appreciated.

## HYDROGENATION OF CARBON OXIDES MIXTURE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Serov Y.M., Nikonorova E.V., Sheshko T.F.

Peoples Friendship University of Russia, Moscow, Russia

E-mail: jserov@sci.pfu.edu.ru

## ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСИ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Серов Ю.М., Никонова Е.В., Шешко Т.Ф.

Российский университет дружбы народов, Москва

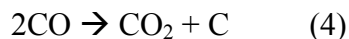
E-mail: jserov@sci.pfu.edu.ru

Заключение международных соглашений, ограничивающие выброс оксидов углерода в окружающую среду, привело к резкому увеличению числа работ связанных с поиском технологий, способных конвертировать выбрасываемые оксиды углерода в полезные продукты. Обычно технологические выбросы содержат в своем составе как моно, так и диоксид углерода. Одним из перспективных направлений является разработка эффективных каталитических систем, позволяющих при атмосферном давлении конвертировать эти выбросы в олефины. Весьма перспективными каталитическими системами для получения олефинов гидрогенизацией смеси оксидов углерода, оказались системы на основе наночастиц металлов VIII группы. Такие ультрадисперсные порошки металлов (УДП), матрицированные в инертном носителе, обладают уникальными каталитическими свойствами.

Гидрогенизация смеси оксидов углерода протекает через стадии диссоциативной адсорбции, как моно, так и диоксида углерода:



и осложнена реакцией диспропорционирования CO:



Количественные соотношения между этими реакциями определяются как концентрацией водорода на поверхности катализатора, так и температурой процесса. В зависимости от температуры, возможно образование углеводородов, преимущественно из моно- или диоксида углерода, что позволяет подобрать условия для эффективной гидрогенизации смесей с различными соотношениями CO : CO<sub>2</sub>. При проведении процесса на чистом УДП никеля, реакция идет только до метана, так же, как и в случае конверсии диоксида углерода.



Однако при гидрогенизации одного монооксида углерода на таком же никеле удалось достигнуть селективности по олефинам 53,4 ат.% при температуре 573 К. При адсорбции водорода на металлах, способных растворять водород, на поверхности существуют две его формы, одна из которых связана только с одним атомом металла ( $H_I$ ), а другая - прочно адсорбированная ( $H_{II}$ ) - с несколькими. [1 ]

Образование углеводородов идет через стадию образования активного углерода, однако селективность процесса по олефинам, вероятно, определяется соотношением  $H_I:H_{II}$  на поверхности катализатора. Возрастание концентрации водорода в форме  $H_{II}$  увеличивает выход олефинов. Водород в форме  $H_{II}$ , вероятно, участвует и в образовании воды, а в случае диоксида углерода диссоциативная адсорбция последнего по стадии (2) приводит к значительному увеличению на поверхности никеля концентрации кислорода, реакция которого с  $H_{II}$  практически полностью подавляет образование олефинов.

Замена никеля на УДП железа существенно изменяет состав продуктов реакции (Табл. 1), причем, при температуре 523 К селективность по олефинам достигает 35 ат.%.

Таблица.1. Конверсия смеси оксидов в углеводороды (W) и селективность процесса по олефинам (S).

T,К	423	473	523	573	623
$\Sigma W \cdot 10^5$ моль/(г.акт.фазы)·час.	28	69	108	124	132
S,%, по олефинам	30	35	35	26	22

Анализ спектров термопрограммированной десорбции, которые были получены при изучении адсорбции оксидов углерода на железном УДП – катализаторе, полученном CVD методом и предварительно или обработанном гелием, или насыщенным водородом, подтверждает наши предположения о ведущей роли водорода, адсорбированного на поверхности катализатора. (Табл. 2).

Таблица 2. Адсорбция оксидов углерода на железном УДП – катализаторе.

T <sub>дес</sub> ,К	Адсорби- рованная форма	Десорби- рованная форма	Адсорбция CO <sub>2</sub>			Адсорбция CO <sub>2</sub> +CO			
			Набл. форма	E <sub>а,дес</sub> , кДж/ моль	n	Набл. форма		E <sub>а,дес</sub> , кДж/ моль	n
						Кт, обработан- ный гелием	Кт, насыщен- ный водоро- дом		
433	CO линейная	CO	-			+	-	24.6	1
453	CO <sub>2</sub> диссоциативная	CO	-			+	+	29.6	2
473	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	+	45.3	1	+	+	45.5	1
513-533	O <sup>-</sup>	O <sub>2</sub>	+	57.6	1	+	-	57.0	1
603	Карбонат- карбоксилатные комплексы	CO <sub>2</sub>	+	50.9	2	+	+	51.0	2
663		CO <sub>2</sub>	-			+	+	57.2	2
683	CO мостиковая	CO	-			+	+	126.3	1
703-733	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub>	-			+	+	160.3	2
823	CO <sub>2</sub> диссоциативная	CO	+	121.5	2	+	+	122.1	2

## ОР-1-11

Исходя из анализа экспериментальных и литературных данных [2-5] было установлено, что на катализаторе, обработанном гелием, диоксид углерода адсорбируется молекулярно ( $t_{\text{дес}}=473$  К), в виде карбонат-карбоксилатного комплекса ( $t_{\text{дес}}=603$  К) и диссоциативно, с образованием монооксида углерода ( $t_{\text{дес}}=823$  К) и атомарно адсорбированного кислорода  $O^{\cdot}$  ( $t_{\text{дес}} = 513-533$  К). При адсорбции смеси СО и СО<sub>2</sub> на этом же катализаторе, наблюдалась еще одна форма адсорбированного СО<sub>2</sub> в виде карбонат-карбоксилатного комплекса, появление которого может быть связано с реакцией диспропорционирования СО. Кроме этой, обнаружены еще две низкотемпературные формы адсорбции монооксида углерода ( $t_{\text{дес}}=433, 453$  К) и одна высокотемпературная ( $t_{\text{дес}}=683$  К), а также высокотемпературная форма диссоциативно адсорбированного СО<sub>2</sub> ( $t_{\text{дес}}=823$ К). После насыщения катализатора водородом, и последующем удалении с поверхности его слабо адсорбированной формы, из спектра ТПД исчез пик, соответствующий адсорбции СО в линейной форме ( $t_{\text{дес}}=433$  К), и пик атомарно адсорбированного кислорода ( $t_{\text{дес}}=513-533$  К), а интенсивность пика СО ( $t_{\text{дес}}= 453$  К), образующегося при диссоциативной адсорбции СО<sub>2</sub>, значительно возросла. Полученные результаты позволяют предположить, что прочно адсорбированный водород препятствует адсорбции СО в линейной форме и интенсивно взаимодействует с атомарным кислородом, образующимся по реакции (2). Именно поэтому, при конверсии смеси оксидов углерода на УДП железа, в области температур 473-523 К, наблюдалось увеличение концентрации монооксида углерода, и, соответственно, уменьшение концентрации диоксида углерода по сравнению с исходной.

Добавление к никелю эквивалентного количества УДП железа позволило существенно увеличить конверсию смеси оксидов углерода в углеводороды, по сравнению с чистыми железом и никелем. Однако в продуктах значительно уменьшилось количество олефинов. Вероятно, на поверхности биметаллического образца существует несколько типов активных центров - железные, ответственные за образование СН<sub>2</sub> радикалов, затем, предположительно, происходит перенос этих радикалов через газовую фазу на никелевые центры, где они гидрируются атомарным водородом до алканов.

Проведенные нами исследования позволяют предположить, что системы на основе наночастиц металлов VIII группы являются весьма перспективными для создания эффективных процессов очистки технологических выбросов от смесей оксидов углерода.

### Литература:

- 1 Серов Ю.М. Дисс. ... док.хим.наук, М., РУДН., 1990г., с.61-70.
- 2 Wedler G., Gold K.G., Mcelhiney G., Heinrich W. Appl.Surf.Sci.-1978.-v.2.-p.30-42.
- 3 Хенрици-Оливе Т., Оливе С. Химия каталитического гидрирования СО.М.: Мир, 1987-245с.
- 4 Григорев В.В.,Алексеев А.М.,Голосман Е.З.,Соболевский В.С. Кинетика и катализ, 1976, т.16, вып.3, с.975.
- 5 Мадурани Эдуссурия Дисс. ...канд. хим.наук М., РУДН.,1993г.

**MOLECULAR MECHANISM OF THE LOW TEMPERATURE DECOMPOSITION  
OF HYDROGEN SULFIDE INTO HYDROGEN AND ELEMENTAL SULFUR:  
EXPERIMENTAL AND THEORETICAL EVIDENCE**

**Startsev A.N., Zakharov I.I., Voroshina O.V., Pashigreva A.V., Bauman Yu.I.,  
Plyasova L.M., Parmon V.N.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: startsev@catalysis.ru

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
СЕРОВОДОРОДА НА ВОДОРОД И ЭЛЕМЕНТАРНУЮ СЕРУ:  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА**

**Старцев А.Н., Захаров И.И., Ворошина О.В., Пашигрева А.В., Бауман Ю.И.,  
Плясова Л.М., Пармон В.Н.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: startsev@catalysis.ru

Недавно в Институте катализа открыта новая каталитическая реакция низкотемпературного разложения сероводорода, которая протекает на твердых сульфидных катализаторах по следующему механизму [1]. На первой стадии происходит стехиометрическая реакция между двумя молекулами сероводорода, хемосорбированными на двух соседних ионах металла, с образованием поверхностного интермедиата  $\{2M - (\mu - S_2) + 2H_{адс}\}$  и выделением молекулы водорода в газовую фазу. Эта стадия протекает самопроизвольно на многих твердых поверхностях без энергии активации. На второй стадии, уже с участием поверхности катализатора, происходит разложение ключевого интермедиата с выделением второй молекулы водорода в газовую фазу и рекомбинацией (олигомеризацией) молекулярной серы  $S_2$  в циклооктасеру  $S_8$ . Вторая стадия протекает очень медленно при комнатной температуре, поэтому для ее ускорения используют подогрев катализатора до температуры 40-80 °C [2, 3]. Однако в этом случае не удастся избежать сублимации молекулярной серы с поверхности катализатора и ее отложения в твердом виде на стенках реактора и коммуникаций, что приводит к закупорке последних. Для устранения этого недостатка предложено поместить твердый катализатор в слой растворителя, что позволило бы также ускорить лимитирующую стадию реакции за счет растворения молекулярной серы [4].

## ОР-I-12

На рис. 1 представлена типичная кривая выделения водорода в процессе адсорбции сероводорода. При этом происходит потемнение растворителя, причем цвет раствора значительно отличается от раствора сероводорода в данном растворителе без катализатора. Количество выделившегося водорода зависит от типа катализатора и растворителя, однако не превышает  $\frac{1}{2}$  моль  $H_2$  / моль  $Co$  для типичных сульфидных катализаторов  $(Co, Mo)/Al_2O_3$  «металлокомплексного происхождения». Данный результат находится в полном соответствии с предлагаемым механизмом реакции. В процессе десорбции при продувке реакционной системы аргоном также наблюдается выделение водорода (рис. 2), которое зависит от типа катализатора и растворителя, а также от времени и температуры выдержки в замкнутом объеме.

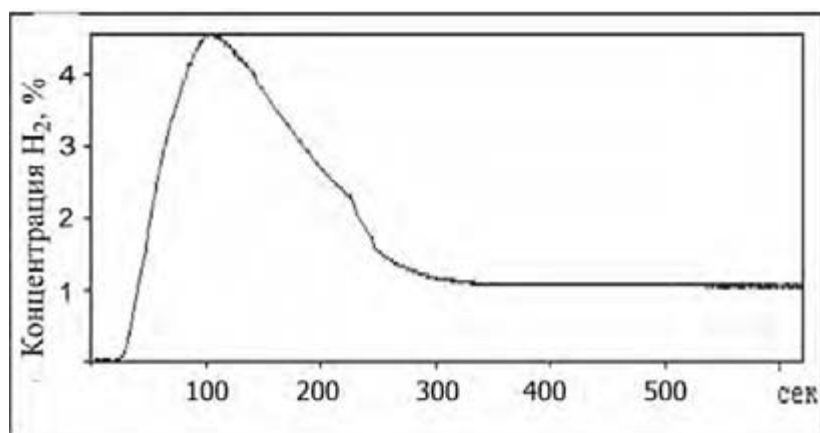


Рис. 1 Типичная кривая выделения водорода в процессе адсорбции сероводорода для каталитической системы  $(Co, Mo)/\gamma-Al_2O_3$  - 5% водный раствор МЭА.

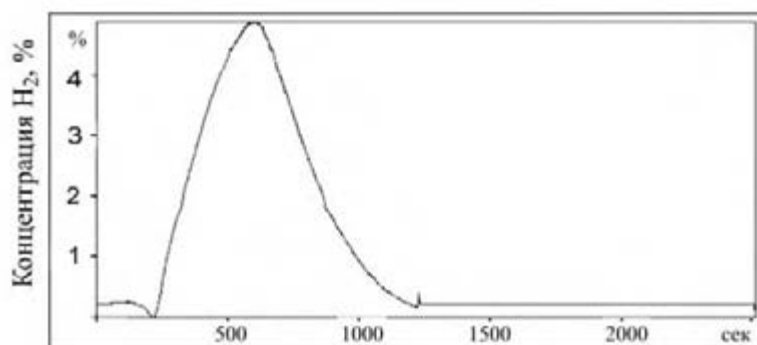


Рис. 2 Характерная зависимость концентрации водорода от времени в процессе десорбции при продувке аргоном реакционной системы  $(Co, Mo)/\gamma-Al_2O_3$  - 5% раствор МЭА

В случае разбавленных водных растворов моноэтаноламина, а также органических растворителей, после нескольких циклов адсорбция – выдержка в замкнутом объеме – десорбция, в растворе наблюдается выпадение твердой серы в виде желтых пластинчатых кристаллов. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что сера находится в виде орторомбической модификации  $\alpha$ -серы с параметрами ячейки  $a = 10.45 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.84 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.46 \text{ \AA}$ .

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что наличие растворителя существенно (на 1-2 порядка) увеличивает эффективность катализаторов

по сравнению с газовой фазой. Однако скорость лимитирующей стадии при комнатной температуре невелика, поэтому требуется изучение дополнительных возможностей воздействия на лимитирующую стадию реакции (например, термический подогрев).

Благодарности.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант РФФИ № 04-03-32188.

Литература:

- 1 Старцев А.Н., Захаров И.И., Ворошина О.В., Пашигрева А.В., Пармон В.Н. // Доклады РАН, 2004. Т. 399. № 2. С. 217.
- 2 Старцев А.Н., Пармон В.Н., Ворошина О.В., Захаров И.И., Пашигрева А.В. // Пат. РФ № 2239593 оп. 10.11.2004.
- 3 Старцев А.Н., Пармон В.Н., Ворошина О.В., Захаров И.И., Пашигрева А.В. // Пат. РФ № 2239594 оп. 10.11.2004.
- 4 Старцев А.Н., Пашигрева А.В. Ворошина О.В., Захаров И.И., Пармон В.Н. // Пат. РФ № 2261838 оп. 10.10.2005.

**MECHANISMS OF THE REDOX REACTIONS OVER HETEROGENEOUS NANOCATALYSTS**

**Sulman E., Matveeva V., Sulman M., Doluda V., Demidenko G., Ankudinova T., Sidorov A., Bronstein L.<sup>2</sup>, Valetsky P.<sup>1</sup>**

Department of Biotechnology and Chemistry, Tver Technical University, Tver, Russia

<sup>1</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA

E-mail: sulman@online.tver.ru

The mechanism of fine chemistry reactions catalyzed by metal stabilized nanodispersions is in focus of modern research programs. There are a lot of nanostructured polymeric systems that can control the nanoparticles growth, stabilize them and modify their surface due to polymer influence. Nanostructured catalytic systems of different types are synthesized depending on the method of the obtaining of polymeric nanocomposites containing metals nanoparticles: (i) metal nanodispersions in amphiphilic block copolymer micelles nuclei, (ii) metal containing nanostructured polymers, (iii) metal nanoparticles impregnated in ultra thin layers of polyelectrolytes supported on inorganic support. Physical and chemical investigations show the possibility of transition metals nanoparticles formation with the mean diameter of 1-2 nm and low size distribution. Besides, the addition of the second modifying metal to the cluster containing the main catalytically active component leads to the change of electron density and surface geometry [1-6].

These polymer based bi and mono metallic catalysts were used for the investigation of the mechanisms of selective oxidation of hydroxy, keto and aldehyde groups [1-3, 5] and selective hydrogenation of unsaturated substances [4, 6]. A number of physical and chemical investigations of the synthesized nanocatalysts and substrates was fulfilled. The kinetic peculiarities of the processes of oxidation and reduction over different catalyst were studied and substrate ratio, activation energies were determined. The mathematical models of the reactions were developed and the hypotheses were put forward. The kinetics investigation, the data of physical and chemical analyses of catalytic systems show the possibility of the interaction of the catalyst active component with solvent, support, modifier and substrate. According to obtained data, the oxidation and reduction reactions run through a polyligand reaction complex. The substrate activation is due to the electron density transfer from the catalyst active component.

The modification of the catalyst properties by the formation of a stabilizing film round a particle is possible only for metal nanoparticles. This is the main advantage of such systems

over other catalysts in fine chemistry reactions. Thus, nanostructured polymers provide not only the control of nanoparticles growth but further nanostructured modification of their surface that is very important for any catalytic applications [1-6].

We sincerely thank 6<sup>th</sup> Framework Programme for Research, Technological Development and Demonstration (grant STRP-506621-1) for financial support of this research.

References:

- 1 Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M.G. *Catalysis in Industry* **2002**, 5, 50-60. – *In Russian*.
- 2 Sidorov S., Volkov I., Davankov V., Tsyurupa M., Valetsky P., Bronstein L., Karlinsey R., Zwanziger J., Matveeva V., Sulman E., Lakina N., Wilder E., Spontak R. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, 123 (43), 10502-10510.
- 3 Bronstein, L.M.; Goerigk, G.; Kostylev, M. Pink, M.; Khotina, I.A.; Valetsky, P.M.; Matveeva, V.G.; Sulman, E.M.; Sulman, M.G.; Bykov, A.V.; Lakina, N.V.; Spontak, R.J. *J. Phys. Chem. B* (**2004**), 108(47), 18234-18242.
- 4 Semagina, N. V.; Bykov, A. V.; Sulman, E. M.; Matveeva, V. G.; Sidorov, S. N.; Dubrovina, L. V.; Valetsky, P. M.; Kiselyova, O.I.; Khokhlov, A. R.; Stein, B.; Bronstein, L. M. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, (**2004**) 208(1-2), 273-284.
- 5 Sulman, E., Matveeva, V., Bronstein, L., Sidorov, A., Lakina, N., Sidorov, S., Valetsky, P *Green Chemistry* (**2003**), 5(2), 205-208
- 6 L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, I.O. Volkov, M.G. Ezernitskaya, P.M. Valetsky, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, *J. Catal.* 196, **2000**, 302.

**INFLUENCE OF TYPE OF THE FILAMENT CARBON SUPPORT ON THE STATE OF THE ACTIVE COMPONENT AND CATALYTIC PROPERTIES OF Pd/C CATALYSTS IN SELECTIVE HYDROGENATION REACTIONS**

**Chesnokov V.V., Prosvirin I.P., Zaikovskii V.I., Soshnikov I.E.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: chesn@catalysis.nsk.su

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ НА СОСТОЯНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pd/C КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ**

**Чесноков В.В., Просви́рин И.П., Зайковский В.И., Сошников И.Е.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: chesn@catalysis.nsk.su

Палладиевые катализаторы на углеродных носителях являются перспективными катализаторами для создания процессов селективного гидрирования. В связи с этим имеется значительное количество работ, посвященных изучению Pd/C катализаторов. В результате проведенных исследований установлено, что реакции гидрирования являются структурно-чувствительными, т.е. активность и селективность реакции в основном зависит от размеров частиц металла и от граней, выходящих на поверхность каталитически активного металла. Размер частиц металла при постоянном химическом составе поверхности определяет электронную структуру активных центров, характер взаимодействия с реагентами и, в конечном итоге, каталитические свойства системы.

Следует отметить, что на состояние металла, кроме того, может оказывать влияние также взаимодействие металл - углеродный носитель. Это влияние, в свою очередь, будет зависеть от граней графита, выходящих на поверхность. Однако влияние этого взаимодействия на каталитические свойства Pd/C катализаторов не исследовано, что связано со сложностью самих углеродных систем и возможностями синтеза носителей с заданными свойствами.

Нами достигнут значительный прогресс как в изучении механизма образования нитевидного углерода (filament carbon), так и регулирования его кристаллографического строения. Получены три принципиально различных типа нитевидного углерода, в которых базальные плоскости графита расположены вдоль,



поперек и под углом  $45^\circ$  к оси нити, т.е. коаксиально-цилиндрические КЦ, стопчатые С и коаксиально-конические КК углеродные нанонити.

На эти три принципиально различных типа нитевидного углерода был нанесен палладий в количестве 0,1-5 вес.%. Методами электронной микроскопии высокого разрешения, РФЭС и рентгенографии изучено состояние высокодисперсных частиц Pd, нанесенных на нитевидный углерод. Установлено, что тип углеродного носителя оказывает влияние на свойства активного компонента. Наиболее сильное взаимодействие высокодисперсных частиц палладия наблюдалось с торцевыми гранями графита, приводящее к переносу электронов с палладия на носитель и стабилизации палладия в дисперсном состоянии. Сильное взаимодействие палладия с торцевыми гранями графита приводит к стабилизации  $Pd^{2+}$  в ионном состоянии. Изменение свойств палладиевых частиц вызывает изменение каталитических свойств Pd/C катализаторов в реакции селективного гидрирования бутадиена-1,3 в бутилены.

Установлено, что активность и селективность Pd/C катализаторов в реакции селективного гидрирования бутадиена-1,3 в бутилены зависит от двух факторов:

1. Для одного и того же носителя (типа нитевидного углерода), обнаружено, что чем выше дисперсность металлического палладия, тем выше селективность по бутиленам Pd/C катализатора.
2. Сильное взаимодействие палладия с торцевыми гранями графита приводит к стабилизации  $Pd^{2+}$  в ионном состоянии. Увеличение доли  $Pd^{2+}$  в составе катализатора приводит как к уменьшению общей активности, так и уменьшению селективности Pd/C катализаторов в реакции селективного гидрирования бутадиена-1,3 в бутилены (при примерно одинаковой дисперсности палладия).

Для реакции селективного гидрирования ацетилен в этилен установлено, что Pd/C катализаторы, в которых палладий находится в основном в  $Pd^+$  и  $Pd^{2+}$  состояниях, обладают наиболее высокой селективностью.

Показано, что углеродные нанонити со стопчатой структурой являются наиболее перспективными носителями для создания новых Pd/C катализаторов очистки этилена от ацетилен.

**SIMULTANEOUS PROPENE AND CARBON BLACK COMBUSTION OVER  
Ru/CeO<sub>2</sub> CATALYSTS. DEACTIVATION STUDY OF THE CATALYSTS**

**Aouad S., Saab E., Abi-Aad E., Aboukais A.**

Laboratoire de Catalyse et Environnement E.A. 2598, Université du Littoral - Côte d'Opale,  
MREI-1, 145, av. M. Schumann, 59140 Dunkerque, France  
E-mail: aboukais@univ-littoral.fr

Reducing the particulate matter (PM) and VOCs emissions simultaneously has been a major challenge for car manufacturers and researchers. Emission control strategies include changes and improvements in the fuel used, engine modifications or exhaust after treatment systems. These latter provide satisfactory results for compliance with the emission regulations where the engine modifications or fuel improvements are not sufficient. Using oxidation catalysts in order to oxidize diesel soot is one of the promising after-treatment systems. These catalysts also provide significant reductions in the CO and HC emissions. They were reported to be active in PM reduction especially when low sulfur fuel is used.

Many kinds of catalysts have been studied for soot combustion applications, including single and mixed transition metal oxides, perovskite- and spinel-type oxides, and low melting point compounds. Most of them were tested based on a tight soot/catalyst contact which is usually obtained by mechanically mixing the soot and catalysts. However, Neeft et al. found that the practical physical contact between soot and catalyst in a filter is much closer to a "loose" contact condition [1].

Ruthenium oxide catalysts have been demonstrated to be active in acetic acid [2] and propene oxidation [3] reactions. The pronounced activity of ruthenium oxide catalysts seems to stem from the reducibility of the oxide itself. In the presence of another reducible oxide such as CeO<sub>2</sub>, the oxygen needed for the oxidation reaction was reported to be provided by the second oxide.

In this study, the relationship between the oxidation state of Ru on CeO<sub>2</sub> support and catalytic activity in the total oxidation of propene and carbon black is simultaneously investigated for catalysts prepared by different impregnation methods. It is demonstrated that the addition of ruthenium to ceria (CeO<sub>2</sub>) significantly improves the reactivity: the temperature of carbon black oxidation decreases by 100 °C (catalysts reactivity in the carbon black oxidation was evaluated under "loose contact" conditions). It is also shown that the addition of Ru is very beneficial for the total oxidation of propene. The reactivity for the simultaneous combustion of carbon black and propene was also investigated.

After performing an ageing test in carbon black oxidation, the catalysts showed a relatively long life and could be reused for various catalytic cycles (8 to 10 cycles) without deactivation. After each cycle, catalysts were studied by temperature programmed reduction (TPR) and the apparition of new reduction peaks was observed. These new reduction peaks indicated the presence of new Ru specie that reduce at higher temperatures which can be correlated with the deactivation of the catalysts.

Several techniques were used to evaluate physico-chemical properties of the solids. It was shown that after calcination at 600 °C the ruthenium is present as RuO<sub>2</sub> oxide on ceria's surface. TPR experiments of the catalysts showed that the oxygen species of RuO<sub>2</sub> was reduced at low temperatures. In addition, Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) studies of outgassed samples at different temperatures showed an anisotropic signal indicating that Ru(IV) was reduced to intermediate valences states like Ru(III) and Ru(II) at low temperatures.

It is concluded that "Ru-O-Ce" bonds in the well dispersed Ru species are highly fragile and that good oxidation activity is related to its mobile oxygen.

#### References:

- [1] J.P.A. Neeft, O.P. vanPruissen, M. Makkee and J.A. Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 12, (1997), p. 21.
- [2] S. Hosokawa, H. Kanai, K. Utani, Y. Taniguchi, Y. Saito and S. Imamura, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 45, Issue 3, (2003), p. 181.
- [3] S. Hosokawa, Y. Fujinami and H. Kanai, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 240, Issues 1-2, (2005), p. 49

LOW TEMPERATURE CO OXIDATION OVER TIN-MODIFIED Pt/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS

**Borbáth L., Margittfalvi J.L., Hegedűs M., Szegedi A., Gőbölös S., Lázár K.<sup>1</sup>,  
Németh Z.<sup>2</sup>, and Vértes A.<sup>2</sup>**

Chemical Research Center, Institute of Surface Chemistry and Catalysis, Hungarian Academy of Sciences, 1525 Budapest, P.O. Box 17, Hungary

<sup>1</sup>Chemical Research Center, Institute of Isotopes, Hungarian Academy of Sciences, 1525 Budapest, P.O. Box 77, Hungary

<sup>2</sup>Research Group for Nuclear Methods in Structural Chemistry, Hungarian Academy of Sciences at Eötvös Loránd University, H-1518 Budapest, P.O. Box 32, Hungary  
E-mail: borbath@chemres.hu

Low temperature CO oxidation over alloy type Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts with different Sn/Pt ratios has been investigated using Thermal Programmed Oxidation technique and time on stream experiments. FTIR and Mössbauer spectroscopy has been used to follow compositional and structural changes of Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts during the catalytic run. The results of Mössbauer spectroscopy showed that under condition of CO oxidation the Sn-Pt alloys with different compositions are oxidized and strongly reconstructed. The tin-rich alloy phases are transformed to Sn<sup>+4</sup> oxide species and alloys with decreased tin content: PtSn<sub>4</sub> → PtSn<sub>2</sub> → Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> → PtSn → Pt<sub>3</sub>Sn. Pt-rich alloy (Pt<sub>3</sub>Sn) was converted finally to Pt metal and SnO<sub>x</sub> moieties. The results show that the *in situ* formed, highly mobile “Sn<sup>n+</sup>-Pt” ensemble sites are responsible for high activity, while the formation of relatively stable SnO<sub>x</sub> type surface species are involved in the catalyst deactivation.

Low temperature CO oxidation has obtained great academic and industrial interest. Pt/SnO<sub>2</sub> and supported gold clusters showed the highest activity [1,2]. With respect to the high activity of Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts the involvement of Pt-SnO<sub>x</sub> interface has been proposed [2].

In our recent studies it has been shown that Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by an organometallic method using Controlled Surface Reactions (CSRs) are highly active in the oxidation of CO at room temperature [3-5]. During the preparation procedure tin containing surface organometallic species (SOMS) anchored exclusively onto the supported metal can be obtained depending on the conditions and the mode of surface modification. This method consists of the sequential anchoring of slab-like Sn-alkyl species to a continuous, two-dimensional Pt or Sn-Pt alloy surface, followed by stepwise decomposition of these anchored species using either hydrogen or oxygen. Decomposition of SOMS in hydrogen or oxygen resulted in the formation of supported alloy-type Sn-Pt surface species or Lewis-acid type sites consisting of SnO<sub>x</sub> species anchored onto the active metal, respectively.

Results of Mössbauer spectroscopy studies indicate that during the CO+O<sub>2</sub> reaction the primary interaction with oxygen leads to a strong enrichment of tin in the surface layer of the bimetallic particles and tin, both in the surface layer and in the bulk of the nanocluster, is

oxidized to  $\text{Sn}^{4+}$  [4,5]. In the presence of  $\text{CO} + \text{O}_2$  mixture two forms of  $\text{Sn}^{4+}$  oxide has been evidenced, i.e., (i) a more stable one,  $\text{Sn}^{4+}(\text{ox})$  with isomer shift around zero, and (ii) a mobile one,  $\text{Sn}^{4+}(\text{sf})$  with  $\text{IS} = 0.79\text{-}0.94 \text{ mm s}^{-1}$ .

The intimate contact between Sn and Pt, both in the reduced and the working catalyst containing supported alloy-type nanoclusters, is convincingly demonstrated by *in situ* Mössbauer spectroscopy. During the room temperature CO oxidation no separation of the oxidized  $\text{Sn}^{4+}$  forms was observed. In CO oxidation and subsequent re-activation in hydrogen a reversible  $\text{PtSn} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pt}$  interconversion takes place at room temperature and 82 % of the original alloy content has been restored. The probability of the Mössbauer effect,  $f_A$  (approximated by  $d[\ln(A_{300}/A_{77})]/dT$ ) indicates the surface location of the involved components. The results of *in situ* FTIR spectroscopy provided further prove for the above interconversion. The catalytic experiments are in full accordance with the results of spectroscopic measurements.

Based on our recent catalytic and Mössbauer spectroscopy results [4,5] and the mechanism presented in ref. 2 we have suggested that the activation of the CO molecule can be related to (i) the atomic closeness of Pt and  $\text{Sn}^{4+}$  sites formed *in situ* from supported Pt-Sn nanoclusters during the oxidation, and (ii) the  $\text{CO} - \text{Sn}^{4+}$  interaction. This suggestion has been supported by the results of *ab initio* Hartree-Fock calculations carried out for the  $\text{CO} - \text{Sn}^N$  cluster, where  $N = 0, +2$  and  $+4$ . The results clearly showed that the  $\text{C}=\text{O}$  bond was weakened in the proximity of the charged tin atom. This weakening effect is proportional with the charge of the tin atom [4].

The possible mode of activation of the CO molecule over the (110) surface of the PtSn (1:1) alloy was also modeled and calculated [4]. For the linear alignment of CO, i.e., when the CO molecule is perpendicular to the surface, no  $\text{O} \cdots \text{Sn}$  interaction is possible. In contrast, for the bent structures, the oxygen atom of the CO molecule chemisorbed on the Pt is near to a tin atom, allowing interaction between them. Consequently, these calculations strongly support the relevance of our hypothesis with respect to the involvement of “ $\text{Sn}^{4+} - \text{Pt}$ ” *ensemble* sites in the increased activity of our alloy type Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts in low temperature CO oxidation.

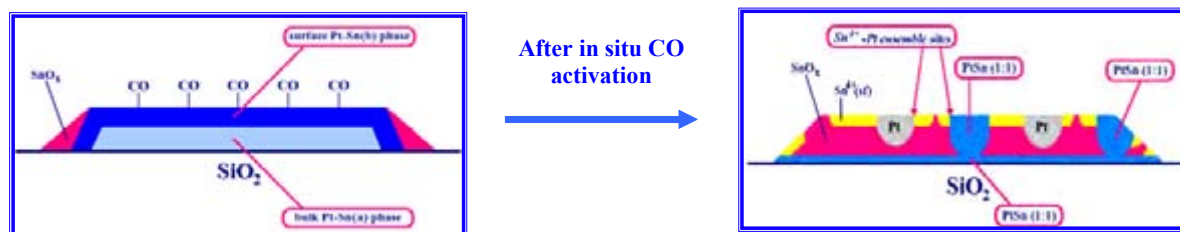
The overall result of these transformations is the formation of the following phases or sites:

- (i) Formation of stable tin oxide phase ( $\text{IS} = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\text{QS} = 0.6\text{-}0.7 \text{ mm s}^{-1}$ )

## OP-I-16

- (ii) Appearance of a highly dispersed  $\text{Sn}^{+4}$  (sf) phase ( $\text{IS}=0.86\text{-}1.12 \text{ mm s}^{-1}$ )
- (iii) Formation of free platinum sites ( $\nu\text{CO}^{\text{lin}}=2086 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CO}^{\text{br}}=1840 \text{ cm}^{-1}$ )
- (iv) Appearance of a new alloy phase, PtSn (1:1) ( $\text{IS}=1.8 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\text{QS}=0.6\text{-}0.7 \text{ mm s}^{-1}$ ).

The schematic view of the supported nanocluster prior and after its reconstruction in the presence of CO and O<sub>2</sub> mixture is shown in Scheme 1.



**Scheme 1.** Schematic view of the supported Sn-Pt nanocluster after reduction in hydrogen at 300 °C and after its reconstruction in the presence of CO + O<sub>2</sub> mixture at room temperature. Alloy phases: PtSn(a)- Pt-rich alloy; PtSn(b)- Sn-rich alloy.

Results shown in these studies provided unambiguous evidences that in alloy type Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts Lewis type ionic  $\text{Sn}^{\text{n+}}$  or polarized metallic  $\text{Sn}^{\delta+}$  sites can be formed. These two types of sites, due to the formation of alloy type supported nanoclusters, are in atomic closeness. In this way "Sn<sup>4+</sup>-Pt" or "metal ion-metal nanocluster" ensemble sites can be formed. In most of the cases these sites are formed *in situ*.

In this lecture details on the preparation and characterization of Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts will be presented and discussed.

### References:

- [1] N.D. Gangel, M. Gupta, R. M. Iyer, J. Catal., 126 (1990) 13.
- [2] K. Grass, H.-G. Linz, J. Catal. 172 (1997) 446.
- [3] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, E. Tfirst, S. Göbölös, and K. Lázár, J. Catal. 196 (2000) 200.
- [4] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, K. Lázár, E. Tfirst, A. Szegedi, M. Hegedűs, and S. Göbölös, J. Catal. 203 (2001) 94.
- [5] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Szegedi, K. Lázár, S. Göbölös, S. Kristyán, Catal. Today 73 (2002) 343.

## INFLUENCE OF THE LATTICE OXYGEN MOBILITY OF THE CATALYST ON THE REACTION OF ETHYLBENZENE OXIDATIVE DEHYDROGENATION

Dedov A.G., Ketsko V.A.<sup>1</sup>, Loktev A.S., Kuznetsov N.T.<sup>1</sup>, Udaltsov D.A., Moiseev I.I.

I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russia

<sup>1</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: inorchem@gubkin.ru

## ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ РЕШЕТОЧНОГО КИСЛОРОДА КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОТЕКАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Дедов А.Г., Кецко В.А.<sup>1</sup>, Локтев А.С., Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>, Удальцов Д.А., Моисеев И.И.

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: inorchem@gubkin.ru

Аниондефицитные перовскиты, характеризующиеся высокой кислородно-электронной проводимостью, способны эффективно поставлять решеточный кислород к поверхности катализатора, что должно способствовать функционированию поверхностных активных центров окислительных процессов. Характер окислительных превращений метана в присутствии перовскитоподобных оксидных систем на основе кобальтитов - ферритов стронция [1, 2] указывает на корреляцию между величинами конверсии субстрата и подвижности кислорода в катализаторах.

Цель данной работы - изучение влияния подвижности решеточного кислорода в твердых растворах состава  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Pr, Nd, Sm) на их каталитические свойства с использованием окислительного дегидрирования этилбензола в качестве модельной реакции. Катализаторы получали керамическим методом или с использованием микроволнового воздействия. Подвижность кислорода оценивали на основе расчета кажущейся энергии активации  $E_a$  переноса кислорода в твердофазных оксидах (метод Мержанова).

Данные таблицы показывают, что возрастание кислородной подвижности (уменьшение значений энергии активации переноса кислорода) в ряду образцов, содержащих La, Pr, Sm сопровождается возрастанием селективности в образовании стирола. Небольшое уменьшение селективности образования стирола в случае неодимсодержащего контакта, характеризующегося наибольшей кислородной подвижностью, может быть связано с вовлечением решеточного кислорода в процессы глубокого окисления, о чем свидетельствует возросшая селективность по  $\text{CO}_2$ .

Влияние кислородной подвижности Ln<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> на результаты окислительного дегидрирования этилбензола.

Ln	$E_a$ , кДж/моль	Селективность, %		
		Стирол	CO <sub>2</sub>	CO
La	200-250	28,0	28,6	14,6
Pr	125-175	38,2	23,1	13,1
Sm	50-100	59,8	6,7	6,6
Nd	10-80	53,4	29,8	3,0

$t = 590\text{ }^\circ\text{C}$ ; мольное отношение этилбензол/O<sub>2</sub> = 0,57- 0,65.

В катализе окислительного дегидрирования этилбензола контакты, полученные микроволновым методом, мало отличались от аналогов, синтезированных более сложным керамическим методом.

Полученные в работе данные позволяют предположить, что неселективное окисление этилбензола до оксидов углерода преимущественно обязано гомогенному газофазному процессу, а образование стирола - реакции с участием кислорода на поверхности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 04-03-32576.

Авторы благодарят чл.- корр. РАН Гехмана А.Е. за помощь в интерпретации аналитических данных и обсуждении результатов.

Литература:

- 1 Дедов А.Г., Иванина Ю.В., Кецко В.А. и др. // Химическая технология. 2003. №2. С. 8-13.
- 2 Дедов А.Г., Локтев А.С., Кецко В.А. и др. // Химическая технология. 2004. № 4. С. 13-16.



**NEW CATALYST OF LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION  
FOR AIR PURIFICATION**

**Oshanina I.V., Bruk L.G., Grunina S.M., Kuz'micheva G.M., Kotareva I.A.,  
Imbs P.A., Titov D.N., Khaidarova E.R., Temkin O.N.**

Moscow Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia  
E-mail: lbruk@rol.ru

**НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ**

**Ошанина И.В., Брук Л.Г., Грунина С.М., Кузьмичева Г.М., Котарева И.А.,  
Имбс П.А., Титов Д.Н., Хайдарова Е.Р., Темкин О.Н.**

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова, Москва  
E-mail: lbruk@rol.ru

Монооксид углерода является одним из главных веществ, загрязняющих воздушный бассейн Земли в результате природных (пожары, извержения вулканов) и техногенных (промышленные процессы с участием кислорода и органических веществ, выбросы предприятий, сжигающих уголь, природный газ, углеводородное топливо для получения энергии тепла, выхлопные газы автомобилей) процессов.

Для защиты людей, попадающих в чрезвычайные ситуации (пожары, автомобильные заторы в тоннелях и т.д.) и работающих в условиях содержания СО в воздухе выше ПДК ( $20 \text{ мг/м}^3$ ) необходимы средства индивидуальной и коллективной защиты. Функциональную часть этих средств составляет катализатор низкотемпературного окисления СО. К таким катализаторам предъявляются жесткие требования по активности и стабильности в широком диапазоне температур, влажности воздуха, и содержания в нем оксида углерода [1-3].

Разработаны катализаторы, содержащие хлориды меди, палладия и модифицирующие добавки, нанесенные методом холодной пропитки на носители (активные угли или оксид алюминия). Разрабатываемые катализаторы активны (позволяют снизить концентрацию СО ниже ПДК) в диапазоне содержания СО в воздухе  $50\text{-}10000 \text{ мг/м}^3$  при температуре  $15\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$  и при влажности воздуха от  $10\text{-}98 \%$  отн. Катализаторы устойчивы к действию углеводородов (до  $1000 \text{ мг/м}^3$ ) и к серосодержащим соединениям (до  $20 \text{ мг/м}^3$ ).

## ОР-I-18

В работе исследовано влияние структуры носителя (оксида алюминия) на активность катализаторов окисления монооксида углерода. Методом рентгенофазового анализа показано, что необходимым условием для использования оксида алюминия в качестве носителя является наличие в образце достаточного количества  $\gamma$ -формы. Определен ряд промышленных образцов оксида алюминия, использование которых позволяет получать наиболее активные и стабильные катализаторы.

Изучение механизма реакции окисления оксида углерода, протекающей в гомогеннокаталитических и гетерогеннокаталитических системах, представляет интерес для углубления представлений о сходстве и различиях в механизмах гетерогенного и гомогенного катализа [1,2]. Для катализаторов на основе хлоридов меди и палладия прослеживаются как общие черты (экстремальная зависимость активности и стабильности гомогенных и гетерогенных катализаторов от содержания воды в системе), так и различия (существенное влияние природы носителя).

Механизм окисления оксида углерода изучен кинетическими методами, методами электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной микроскопии, электронного парамагнитного резонанса.

В докладе анализируются особенности механизма протекания реакции окисления углерода (II) в гомогеннокаталитических и нанесенных металлокомплексных системах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33014, и ФГУП «ГНЦ «НИОПИК».

### Литература:

- 1 Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Кинетика и катализ, 1985, т. XXVI, 5, с.1029-1043
- 2 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Паина В.Л. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода, М.: Цинтихимнефтемаш, 1991, 35 с.
- 3 Ареллано М.А., Родина Т.А., Солонина Н.А., Калия М.Л., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Тезисы докладов - 1 Международной научно-практической конференции «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве», Одесса, 11-13 сентября 2002 г., с.397

**COMPARATIVE STUDY OF METHANE PARTIAL OXIDATION TO SYNTHESIS GAS OVER Pt-PROMOTED AND PURE  $\text{LaNiO}_x$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  SUPPORTED ON THE CORUNDUM MONOLITH**

**Pavlova S.N., Sazonova N.N., Sadykov V.A., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Gubanova E.L.**

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: pavlova@catalysis.nsk.su

The catalytic partial oxidation of methane (POM) to syngas at short contact times is now considered as an attractive technology for the small-scale and distributed production of syngas in the stationary and mobile fuel processing. Realization of POM at short contact times ( $< 0.1$  sec) allows to reduce the size of the fuel processor and requires application of monolithic catalysts having a low pressure drop. The catalysts comprised of  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  and Pt-promoted  $\text{LaNiO}_x$  of perovskite structure as Ni precursor supported on  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellets were shown earlier [1] to be active and stable catalysts in this process. To develop a high performance catalyst, it is essential to elucidate the reaction mechanism. So far, two mechanisms have been proposed for POM over metals (Ni, Pt, Rh) [2]: the first one involves complete oxidation of methane to  $\text{CO}_2$  and water followed by reforming reactions of the rest methane to CO and  $\text{H}_2$ , and the second one is the pyrolysis of methane in which CO and  $\text{H}_2$  are formed as primary reaction products. However, though POM extensively has been studied on various Pt- and Ni-containing catalysts [2], the nature of the POM routes remains to be open for discussion.

In this work, the comparative study of POM over the catalysts containing promoted by Pt and pure  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  supported on the corundum monolith was performed. The reaction kinetics has been studied at extremely short contact times  $\sim 1$ - 6 ms that allows to analyze the process far from the thermodynamic equilibrium constraints. To estimate the contribution of secondary reactions the steam (SR) and dry (DR) reforming of methane have been studied as well.

As supports, separate triangular channels of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolithic substrate with wall thickness 0.2 mm, side of triangle  $\sim 2$  mm and length of 4-30 mm were used. The  $\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_2$  (3-10 % w.) and  $\text{LaNiO}_x$  ( $\text{LaNi}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ ) (2-7%w.) were successively supported by the incipient wetness impregnation followed by drying and calcination.

Temperature-programmed POM reaction for channels subjected to different pretreatments in 2% vol.  $\text{O}_2$  in He, 2% vol.  $\text{H}_2$  in He, 1% vol.  $\text{CH}_4$  in He were studied at 3.2 ms contact time using the feed 1%  $\text{CH}_4$ +0.5%  $\text{O}_2$  in He. The testing of the catalysts in POM,

## OP-I-19

SR and DR was carried out at atmospheric pressure, contact times 1-6 ms and temperatures in the range of 550-900°C in a plug-flow quartz reactor. The catalysts were pretreated *in situ* at 700-900°C for 1 h in the oxygen or hydrogen flow. After pretreatment, the reaction mixture of a desired composition was supplied with the flow rate of 5.5-36 l/h i.e. at 0.7-6 ms contact time.

The data of POM TPR show that the dynamics of CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> consumption and product evolution strongly depends upon the catalyst composition (Fig. 1) and catalyst pretreatment.

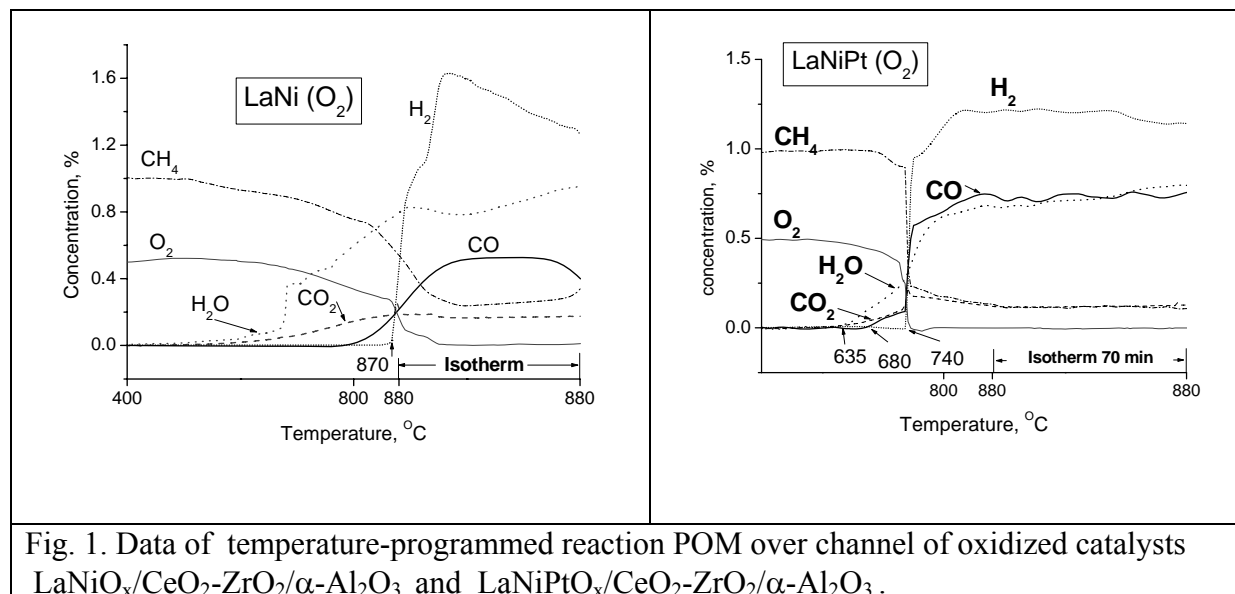


Fig. 1. Data of temperature-programmed reaction POM over channel of oxidized catalysts LaNiO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LaNiPtO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The addition of Pt facilitates the formation of syngas at lower temperature and favors a high catalyst stability preventing catalyst coking. For Pt-containing catalyst, after all pretreatment types, syngas evolution starts at temperature about 140-150 °C below that for pure oxides containing samples. Pre-reduction of the catalysts with hydrogen or methane decreases the temperature of syngas evolution. Over oxidized catalyst, H<sub>2</sub>O evolution followed by CO<sub>2</sub> appearance in the presence of oxygen in the gas phase is observed. This means that pyrolysis of CH<sub>4</sub> can proceed over both metal nickel (Pt) particles and partially oxidized Ni or Ni-Pt clusters.

According to the steady-state data, the conversion of reactants and products selectivity increase with the temperature and the channel length. For both catalysts with and without Pt, at 1-12 % CH<sub>4</sub>, at all temperatures, the conversion of methane is significantly lower than the equilibrium value. The oxygen conversion is incomplete only for experiments with the diluted feeds containing 1-3.5 % CH<sub>4</sub> at contact time ~ 2 ms and temperature below 650 °C.

Comparison of activity of the catalysts with Pt and without it reveals that the methane conversion and product selectivity (Fig. 2) are better for the catalyst without Pt. Decline of

syngas selectivity is due to a higher combustion selectivity caused by addition of Pt. This results also in decline of the overall methane conversion over LaNi-Pt-containing catalyst.

It is known that oxygen conversion is 100 % over Pt supported on alumina or ceria even at a very short contact times and a low temperature (600 °C) [3]. For our catalysts with and without Pt, the oxygen conversion is incomplete at contact times ~2 ms and temperatures equal or below 650 °C. However, the formation of syngas over both catalysts is observed in the presence of gaseous oxygen. This implies that the primary route of methane transformation on both LaNi- and LaNiPt-containing active component includes CH<sub>4</sub> pyrolysis on partially oxidized Ni

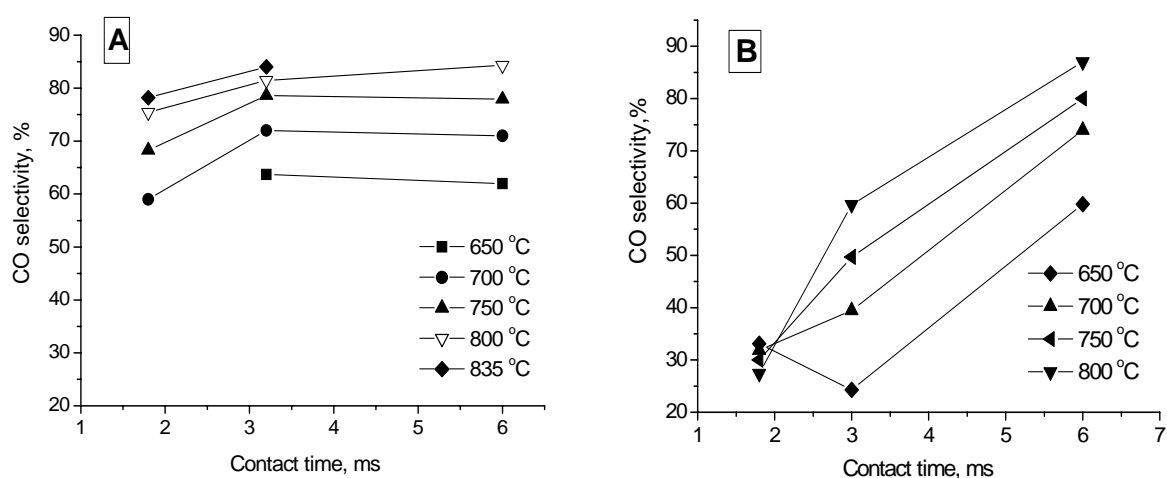


Fig. 2. CO selectivity in POM over channel of the LaNi (A) and LaNiPt (B) containing catalysts. 7%CH<sub>4</sub> + 3.5%O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

(Ni-Pt) clusters yielding H<sub>2</sub> and adsorbed carbon. Indeed, in the presence of oxygen in the gas phase Ni and Pt are oxidized, so methane steam and dry reforming as well as the water gas shift reaction are suppressed. Hence, only primary route of syngas generation could operate in this case.

At higher contact time and temperatures, when the oxygen consumption is complete, the steam and dry reforming reactions occur, so syngas is generated via consecutive route as well.

The values of dry and steam reforming rate constants are comparable by an order of magnitude with those of partial methane oxidation. This implies that at least a part of methane could be converted into syngas via the indirect route involving combustion of methane followed by subsequent reforming reactions of remaining methane molecules.

**Acknowledgements.** This work is in part supported by ISTC 2529 Project.

## **OP-I-19**

### References:

- 1 S.N. Pavlova, N.N. Sazonova, J.A. Ivanova, V.A. Sadykov et al., *Catal. Today* 91-92 (2004) 299.
- 2 C. Song, *Catal.Today* 77 (2002) 17.
- 3 P.Pantu, G. Gavalas, *Appl. Catal. A* 223 (2002) 253.

**EFFECT OF OXYGEN MOBILITY ON THE KINETICS OF METHANE  
CONVERSION TO THE PRODUCTS OF COMPLETE AND PARTIAL OXIDATION  
AT SHORT CONTACT TIMES**

**Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Ivanova J.A., Prosvirin I.P., Kuznetsova T.G.,  
Sadykov V.A., Mirodatos C.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse – CNRS, Villeurbanne, France

E-mail: pinaeva@catalysis.nsk.su

**ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ КИСЛОРОДА КАТАЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В ПРОДУКТЫ ПОЛНОГО И ПАРЦИАЛЬНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ КОНТАКТА**

**Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Иванова Ю.А., Просвирин И.П., Кузнецова Т.Г.,  
Садыков В.А., Миродатос К.<sup>1</sup>**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>1</sup>Институт катализа, Виллербанн, Франция

E-mail: pinaeva@catalysis.nsk.su

Выявление влияния подвижности кислорода платиносодержащих катализаторов на основе твердого раствора  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  на стадии превращения  $\text{C}_n\text{H}_x$  фрагментов активированной молекулы метана в продукты полного и парциального окисления является ключевым вопросом в понимании принципов дизайна оптимальных катализаторов для получения синтез - газа. В данной работе представляются механизм и кинетика реакций 1) адсорбции кислорода на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  в зависимости от природы допирующих добавок и платиновых центров, 2) взаимодействия кислорода с различными углеродсодержащими интермедиатами, образующимися в процессе активации метана и CO.

Основной подход к решению поставленной задачи основывался на экспериментальном исследовании и моделировании кинетики переходных режимов комплекса реакций и отдельных стадий, входящих в каталитический цикл окисления метана при малых ( $10^{-2}$  с) временах контакта, с использованием кинетического релаксационного и изотопно-динамического (SSITKA) методов.

Анализ динамики откликов системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{(-La}_2\text{O}_3)$  на ступенчатое изменение состава смеси в реакции паровой конверсии CO и окисления метана показал, что в присутствии кислорода на поверхности носителя формируются 2 типа центров (оксидные и пероксидные). Скорость окисления CO на пероксидных центрах с более

## ОР-I-20

подвижным кислородом на порядок выше, чем на оксидных. Введение лантана уменьшает количество пероксидных центров. В результате снижаются скорости окисления CO (рис. 1А) и изотопного обмена кислорода (рис. 1Б).

Исследования на платиносодержащем катализаторе показали, что ключевую роль в кинетике переходных режимов играют процессы быстрого переноса кислорода с носителя на платину, приводящего к заметному увеличению скорости обмена кислорода в присутствии платины (рис. 1Б). На основе численного анализа релаксационных кривых,

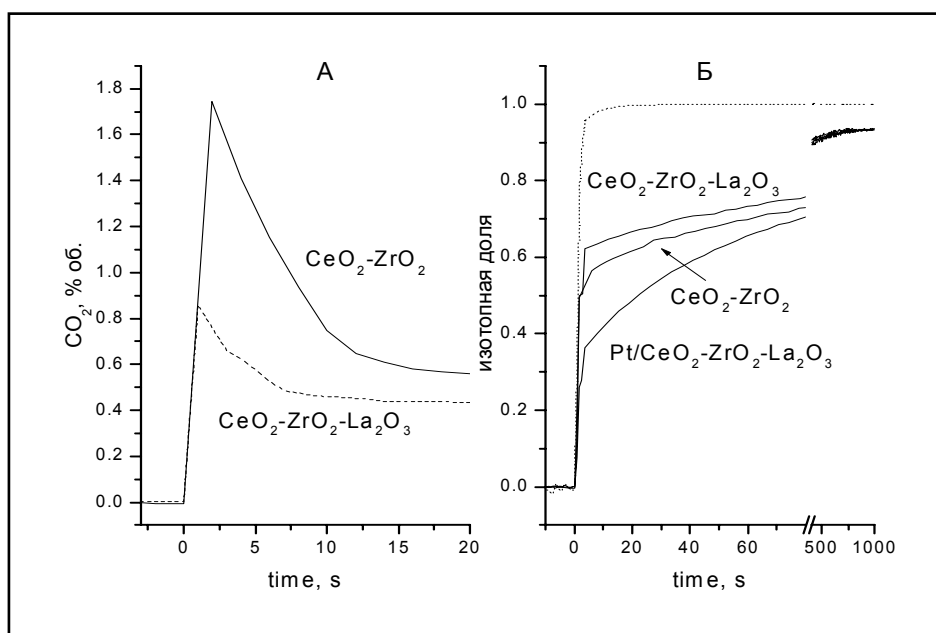


Рис. 1. А – отклик CO<sub>2</sub> после ступенчатого переключения с He на смесь (2.5%CO + 2.7%H<sub>2</sub>O в He) на окисленных образцах CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Б – изменение изотопной доли в кислороде после замены <sup>16</sup>O<sub>2</sub> на <sup>18</sup>O<sub>2</sub> в смеси 2%O<sub>2</sub> в Ar. T = 650<sup>0</sup>C. Время контакта – 10<sup>-2</sup> с.

а также данных по изотопному обмену, были получены оценки констант скоростей переноса кислорода с носителя на платину, а также скорости диффузии кислорода в объем носителя. Было показано, что основной вклад в наблюдаемую скорость кислородного переноса вносит пероксидный кислород, обладающий очень высокой подвижностью.

Моделирование динамического поведения системы в реакции окисления метана показало, что при высокой скорости переноса кислорода носителя на платину, в сочетании с быстрыми превращениями фрагментов активированной на кластерах металла молекулы метана, в стационарных условиях остаточные количества как O<sub>2</sub>, так и окисленных активных центров локализируются лишь в лобовой части слоя катализатора (рис. 2). Кроме того, реакции, протекающие непосредственно на носителе, не вносят значительный вклад в наблюдаемые величины конверсии метана и



селективности. В этом отношении определяющую роль играет природа кластеров платины.

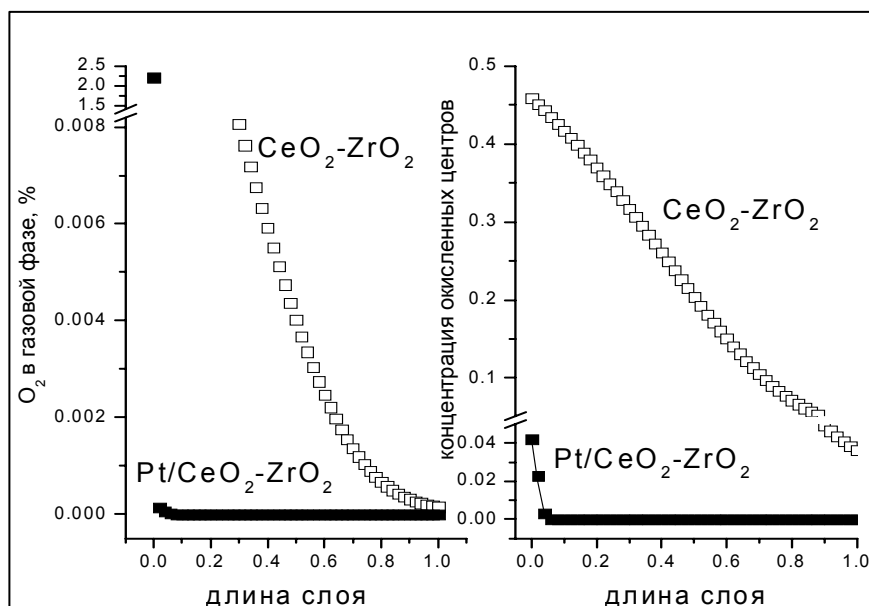


Рис. 2. Профиль концентрации кислорода газовой фазы и окисленных центров по слою катализатора в стационарных условиях протекания реакции окисления метана (4.2% CH<sub>4</sub> + 2.2% O<sub>2</sub> в He) на носителе и катализаторе. T = 6500 °C. Время контакта – 10<sup>-2</sup>с.

Модификация носителя лантаном, как следует из данных РФЭС, приводит к стабилизации мелкодисперсных кластеров платины. В результате, по сравнению с системой Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, в лантансодержащем образце возрастает общая концентрация активных центров. Это приводит к увеличению активности катализатора и, в рамках рассмотренной кинетической схемы реакции, изменению соотношения между скоростями маршрутов окисления метана в продукты полного и парциального окисления в пользу последних (табл.).

Таблица. Активность образцов на основе CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в реакциях паровой конверсии CO и окисления CH<sub>4</sub>. T=650 °C.

Образец	Окисление CH <sub>4</sub>	
	конверсия, %	селективность по CO, %
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	23	0
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	2
Pt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	45	49
Pt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77	76

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-03-34761).

OP-I-21

**Ni-Cu-Cr CATALYST OF THE SELECTIVE OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS-GAS**

**Popova N.M., Salakhova R.Kh., Dossumov K., Tungatarova S.A., Sass A.S., Zheksenbaeva Z.T.**

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty, Kazakhstan

E-mail: tungatarova58@mail.ru, orgcat@nursat.kz

**Ni-Cu-Cr КАТАЛИЗАТОР СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ**

**Попова Н.М., Салахова Р.Х., Досумов К., Тунгатарова С.А., Сасс А.С., Жексенбаева З.Т.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
Министерства образования и науки Республики Казахстан

Алматы, Республика Казахстан

E-mail: tungatarova58@mail.ru, orgcat@nursat.kz

В докладе представлены данные о селективном каталитическом окислении (СКО) низких концентраций метана в смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=(1,4\div 2,2):(0,6\div 0,8):(97\div 98)$  (об.%) на 10мг 9% Ni-Cu-Cr-катализатора на микросферическом  $(\theta+\alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100-200 мкм,  $S_{\text{пов}}=57,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ), модифицированном 2%Ce, с использованием методики, описанной в [1]. Оксидный катализатор готовился по А.С. 1330803 (СССР) с прогревом на воздухе при 873 и 1173 К и восстановлением в смеси  $\text{H}_2:\text{Ar}=40:60$  (об.%) при 1173 К.

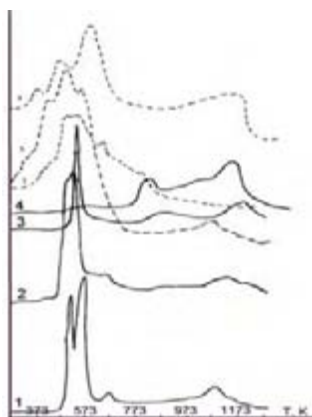
Из данных РФА и ЭМ с микродифракцией электронов [2, 3] следует, что после прогрева при 873К исходный катализатор кроме  $\theta$ - и следов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержит в своем составе наночастицы (20-100Å) оксидов Ni (рефлексы 2,42; 2,08Å), Cu (2,52; 2,33; 1,91; 1,79; 1,51Å), либо их смеси, кристаллический  $\text{CeO}_2$  (интенсивные рефлексы 3,13; 1,91Å), а также алюминаты  $\text{Ni}(\text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$  (малоинтенсивные рефлексы 2,44; 1,99; 1,53; 1,42Å), с размером частиц 100-200Å и другие фазы, которые можно отнести к  $\text{Ce}_6\text{O}_{11}$  (2,80; 1,96Å),  $\text{CuCrO}_2$  (1,631; 1,54Å),  $\text{NiCrO}_4$ ,  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ . В процессе прогрева по 5ч NiCuCr катализатор претерпевает значительные изменения фазового состава: происходит кристаллизация  $\text{CeO}_2$ , превращение  $\theta\rightarrow\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выше 1073К возрастает содержание и размер частиц  $\text{Ni}(\text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$  (400-500Å) и появляются дисперсные фазы  $\text{CeAlO}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ce}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ ,  $\text{CuCrO}_4$  (200-300Å) и имеются небольшие рыхлые дендритного типа скопления дисперсных наночастиц (30-50Å) NiO, CuO,  $\text{CeO}_2$  и их смесей. Эти процессы вызывают уменьшение общей поверхности с 60 до 5-8  $\text{м}^2/\text{г}$ .

После восстановления в  $\text{H}_2$  при 1173К прогретого на воздухе при 1173 К катализатора в его составе значительно снижается содержание алюминатов, за счет чего возрастает содержание металлических Ni и Cu (1,81; 2,08Å) в виде

поликристаллической пленки, смешанных фаз  $Ce_xCu_yO_z$  (2,24; 2,72Å), агрегатов  $CeO_2$  в смеси с  $Ni_2O_3$  (200-400Å), а также полупрозрачных частиц  $Ce_6O_{11}$  (50-60Å).

Снятие спектров ТПВ и ТПО подтвердило обнаруженные превращения оксидов Cu и Ni при прогреве в алюминаты, а после восстановления их  $> 1173K$  в металлические Cu и Ni, сплав меди с никелем, которые легко взаимодействуют с кислородом с 273-373 K (рис. 1).

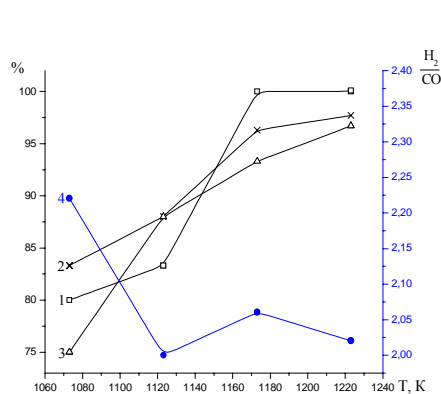
Из рис. 1 видно, что в прогретом при 873K катализаторе идет восстановление оксида Cu (пик с  $T_m=523$  K), смешанных оксидов NiO-CuO ( $T_m = 573K$ ), NiO ( $T_m = 673$  K) и частично образовавшихся алюминатов ( $T_m=1073K$ ). По мере повышения температуры прогрева в ТПВ спектрах исчезает сначала пик, соответствующий восстановлению NiO и смеси NiO-CuO из-за взаимодействия с  $Al_2O_3$ , а затем происходит поглощение  $H_2$  на восстановительное разложение образовавшихся алюминатов. Восстановленные при 1173 и 1225K окисленные катализаторы легко взаимодействуют с  $O_2$ .



Из полученных данных видно, что после прогрева и восстановления в  $H_2$  при 1173K Ni-Cu-Cr катализатор представляет собой нанесенные на модифицированный  $Se$  ( $\theta+\alpha$ )- $Al_2O_3$  металлические дисперсные фазы наноструктур Ni и Cu, и их сплавы с возможным внедрением хрома в междоузлия их решетки.

Рис.1. Спектры ТПВ (сплошные линии) прогретых при 873 (1), 973 (2), 1173 (3), 1473 К (4) катализаторов и ТПО (пунктирные), после восстановления катализаторов при 1173-1225 К (1, 3, 4).

Рассмотрим поведение восстановленного при 1173K Ni-Cu-Cr/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )- $Al_2O_3$  в реакции СКО метана при изменении технологических параметров. При повышении



температуры с 1073 до 1223 K, соотношении  $CH_4:O_2=1,9$ ,  $\tau=3,5$ мс ( $W=1.02 \cdot 10^6$  ч<sup>-1</sup>) наблюдается увеличение превращения метана ( $\alpha_{CH_4}$ ) с 80 до 100%, селективности по CO и  $H_2$  с 75 до 100%.

Рис.2. Влияние температуры на  $\alpha_{CH_4}$  и селективность СКО  $CH_4$  до CO и  $H_2$  при  $CH_4 : O_2 = 1,9$ ,  $\tau = 3,5$  мс ( $W=1,02 \cdot 10^6$  ч<sup>-1</sup>). 1- $\alpha_{CH_4}$ ; 2- $S_{H_2}$ ; 3- $S_{CO}$ ; 4- $H_2/CO$ .

## ОР-1-21

Начиная с 1173К  $\text{CH}_4$  почти полностью превращается в смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  (2:1) с селективностью по  $\text{CO}_2$  5-10% (рис. 2).

В таблице 1 представлены данные о влиянии соотношения  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  и времени контакта на  $\alpha_{\text{CH}_4}$ , селективность реакции по  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  и соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  в образовавшейся смеси.

Таблица 1 - СКО  $\text{CH}_4$  при 1173К на 10 мг 9% Ni-Cu-Cr/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (разбавлен кварцем 1:43), после восстановления при  $T=1173$  К, 1ч.

Условия реакции		$\alpha_{\text{CH}_4}$ , %	$\alpha_{\text{O}_2}$ , %	$\alpha_{\text{CO}}$ , %	$\alpha_{\text{H}_2}$ , %	$\text{H}_2/\text{CO}$
$\tau$ ,мс	$W \cdot 10^6$ , ч <sup>-1</sup>	$\text{CH}_4:\text{O}_2=1,9 \div 2,0$				
2,0	1,80	77,42	100	100	100	2,0
3,6	0,99	100	97,14	100	100	2,06
5,0	0,72	100	99,31	100	100	2,01
8,0	0,45	100	99,67	100	100	2,01
$\text{CH}_4:\text{O}_2$		$\tau=2 \div 2.4$ мс ( $W=1,81 \div 1,5 \cdot 10^6$ ч <sup>-1</sup> )				
2,0		80,65	100	100	100	2,0
2,6		63,89	100	99,13	91,3	1,84
2,8		58,97	100	99,13	89,56	1,81
3,75		51,11	100	100	82,61	1,65

Полученные результаты позволили определить оптимальные условия селективного окисления  $\text{CH}_4$  в разбавленных смесях с  $\text{O}_2$  и  $\text{Ar}$  с образованием синтез-газа на восстановленном Ni-Cu-Cr/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторе:  $T=1173$  К,  $\text{CH}_4:\text{O}_2=2$ ,  $\tau=2,35-3,27$ мс ( $W=1,53-1,17 \cdot 10^6$  ч<sup>-1</sup>) со степенью превращения  $\alpha_{\text{CH}_4}$  88-100 % и селективностью по  $\text{CO}$ -99,6-100%,  $\text{H}_2$ -99-100 % без образования  $\text{CO}_2$ .

Катализатор проработал 56 часов без снижения активности, и, по данным ЭМ с микродифракцией электронов, представлен металлическими частицами Cu, Ni, сплавом  $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$  размером частиц до 100Å, окруженными более крупными оксидами  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\delta\text{-NiAl}_2\text{O}_4$ . Образование углеродных частиц на катализаторе не наблюдалось.

Авторы благодарны Садыкову В.А, Сазоновой Н.Н, Павловой С.Н. за помощь в освоении методики СКО метана в синтез газ.

### Литература:

- 1 Павлова С.Н., Сазонова Н.Н., Садыков В.А. и др. // Кинетика и катализ. 2004, т.45, №4, с. 622.
- 2 Григорьева В.П., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Сасс А.С., Салахова Р.Х., Досумов К.Д. // Изв. МОН РК, сер. хим., 2002, №5, с.63.
- 3 Комашко Л.В., Жексенбаева З.Т., Попова Н.М., Досумов К. // Изв. МОН РК, 2002, №6. с.68.

**SELECTIVE CO OXIDATION: REACTION FEATURE UNDER THE CONDITIONS OF CATALYST SURFACE IGNITION****Rozovskii A.Ya., Kipnis M.A., Volnina E.A., Lin G.I., Samokhin P.V.**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

E-mail: rozovsk@ips.ac.ru

**СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО: ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ В РЕЖИМЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА****Розовский А.Я., Кипнис М.А., Волнина Э.А., Лин Г.И., Самохин П.В.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: rozovsk@ips.ac.ru

Исследования реакции каталитического окисления СО в присутствии водорода (селективное окисление СО) в последние годы получили дополнительный импульс в связи с проблемой очистки водорода от СО до уровня 10 - 100 *ppm* для топливных элементов. Актуальной является разработка одностадийного процесса селективного окисления СО при высоких объёмных скоростях в присутствии значительных количеств H<sub>2</sub>O и СО<sub>2</sub>.

Ранее нами было показано, что проведение реакции в режиме воспламенения поверхности катализатора позволяет, по сравнению с изотермическим реактором, существенно снизить остаточное содержание СО при относительно невысоком отношении O<sub>2</sub>:CO=1 [1]. В настоящем сообщении представлены макрокинетические особенности реакции селективного окисления СО в условиях воспламенения поверхности Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, позволяющие оптимизировать процесс окисления.

Исходная реакционная смесь моделировала отходящий газ парового риформинга метанола с добавкой воздуха - состав смеси, об. %: 0.75 СО, 0.75 O<sub>2</sub>, 57 H<sub>2</sub>, 18 СО<sub>2</sub>, 20÷21 H<sub>2</sub>O, ост. N<sub>2</sub>. Фракцию катализатора (0.2-0.315 мм), с введенными внутрь слоя (высота 12-14 мм) двумя термопарами, загружали в N-образный кварцевый реактор, диаметром существенно меньше внутреннего диаметра печи (квазиadiaбатический реактор). Газ после реактора осушался, анализировался хроматографически и ИК-анализатором (содержание СО с точностью 0.5 *ppm*). Для управления работой печи и мониторинга температур и остаточного содержания СО использовали многоканальный измеритель-регулятор.

Известно, что существует область условий (температура системы, нагрузка по сырью и т.д.), в которой сильно экзотермическая реакция спонтанно переходит в режим

## ОР-1-22

воспламенения поверхности катализатора. Особенности эволюции системы при воспламенении поверхности катализатора показаны ниже.

На рис. 1 приведена запись остаточного содержания CO в осушенной реакционной смеси, температур печи и катализатора 1%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при ступенчатом нагреве (выдержка на каждой ступени 10-20 мин).

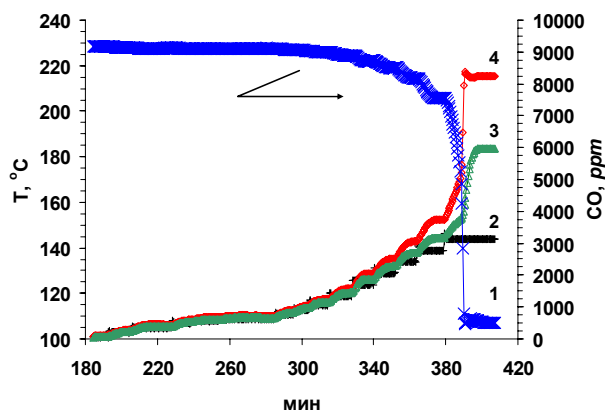


Рис. 1. Селективное окисление CO на 1%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе.

1- остаточное содержание CO,  
2 – температура печи,  
3 – температура на входе в слой,  
4 – температура на выходе из слоя катализатора. Расход 87 м<sup>3</sup>/(кг кат.)/ч.

Как видно из рисунка, ступенчатый подъём температуры печи вплоть до 139 °С сопровождается постепенным небольшим снижением остаточного содержания CO и слабым разогревом катализатора. Наконец, при подъёме температуры печи до 144 °С наблюдается скачок температуры в слое катализатора и резкое падение остаточного содержания, как CO (до ~ 490 ppm), так и, по данным хроматографии, O<sub>2</sub> (конверсия кислорода достигает 99.6 %): реализуется режим воспламенения поверхности катализатора и реакция переходит во внешнедиффузионную область.

Влияние температуры печи на работу катализатора в режиме воспламенения поверхности катализатора продемонстрировано на рис. 2. После разогрева в токе H<sub>2</sub> до 144 °С и пуска реакционной смеси наблюдалось воспламенение поверхности катализатора и этот режим сохранился при ступенчатом снижении температуры печи.

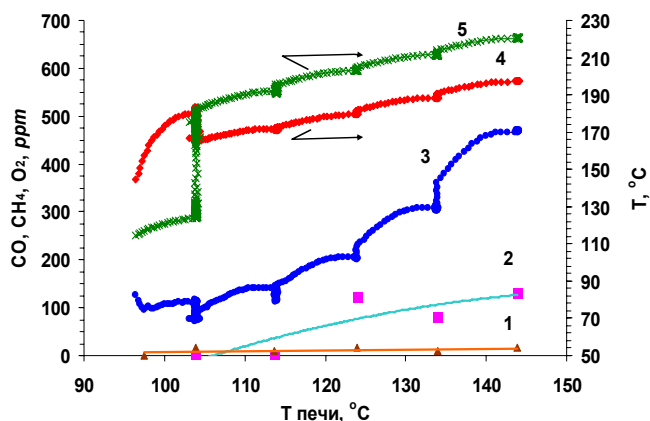


Рис. 2. Селективное окисление CO на 1%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при ступенчатом охлаждении печи.

1, 2, 3 - остаточное содержание O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, соответственно,  
4, 5 – температура выхода из слоя и входа в слой катализатора. Расход 91 м<sup>3</sup>/(кг кат.)/ч.

Как видно из рисунка 2, снижение температуры печи приводит к росту селективности расщепления кислорода, что позволяет достичь остаточного содержания СО порядка 100 *ppm* при отсутствии метана (температура печи ~ 104 °С). Выдержка при 104 °С приводит к изменению характера распределения температуры по слою катализатора: «горячая точка» смещается по слою катализатора от входа к выходу, а при температуре печи ниже 100 °С наблюдается затухание поверхности катализатора.

На основе проведенных исследований разработаны катализатор и режим работы, что позволило достичь высокой активности и селективности в окислении СО (рис. 3).

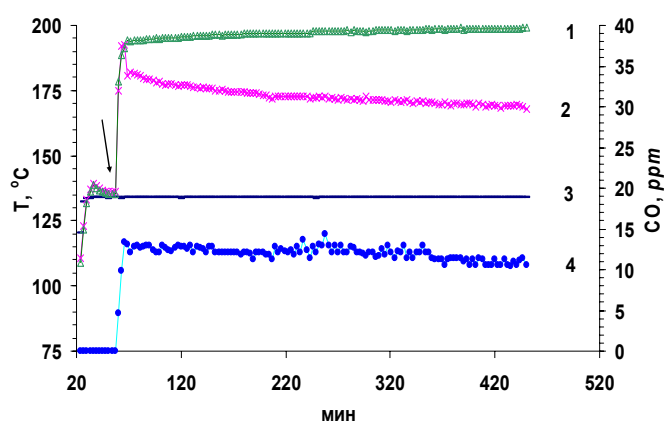


Рис. 3. Селективное окисление СО на 0.1%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе.

1, 2, 3— температура на выходе из слоя, на входе в слой катализатора и печи, соответственно, 4 – остаточное содержание СО.

Расход 90 м<sup>3</sup>/(кг кат.)/ч.

Стрелкой отмечен момент замены Н<sub>2</sub> на реакционную смесь.

Как видно из рис. 3, после замены Н<sub>2</sub> реакционной смесью устанавливается режим воспламенения поверхности катализатора. При этом остаточное содержание СО менее 15 *ppm*, несмотря на большую объемную скорость, присутствие значительных количеств Н<sub>2</sub>O и СО<sub>2</sub> и относительно низкое соотношение О<sub>2</sub>/СО. При длительной работе (более 300 минут) остаточное содержание СО проявляет тенденцию к снижению при слабом изменении температурного профиля катализатора.

Полученные данные демонстрируют важность макрокинетического режима проведения реакции и принципиальную возможность разработки одностадийного процесса окисления СО в присутствии значительных количеств Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>O, СО<sub>2</sub> при нагрузках порядка 100м<sup>3</sup>/(кг кат.)ч.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 26.

Литература:

- 1 А.Я. Розовский, М.А. Кипнис, Э.А. Волнина, Г.И. Лин, П.В. Самохин. Кинетика и катализ. 2004, т. 44, в. 4, с. 654-656.

**THE INVESTIGATION OF PALLADIUM STATE IN Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS FOR CO OXIDATION**

**Slavinskaya E.M., Amosov Yu.I., Kuznezov P.N., Polukhina I.A., Stadnichenko A.I., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Boronin A.I., Noskov A.S.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: lesla@catalysis.nsk.su

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

**Славинская Е.М., Амосов Ю.И., Кузнецов П.Н., Полухина И.А., Стадниченко А.И., Гуляев Р.В., Зайковский В.И., Боронин А.И., Носков А.С.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: lesla@catalysis.nsk.su

Проблема защиты атмосферы от токсичных компонентов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и вредных производств не теряет своей актуальности до сих пор. Решение этой проблемы в основном связывается с каталитическим методом обезвреживания [1, 2]. Наиболее эффективными катализаторами окислительной очистки газов от СО и углеводородов содержат в своем составе три типа компонентов (носитель, промотор и активный компонент). Непосредственно активным компонентом являются, как правило, металлы платиновой группы, так как взаимодействие реагентов и их превращение в продукты полного окисления происходит непосредственно на этих компонентах катализатора. Наиболее часто применяются металлы: палладий, платина и родий.

Несмотря на большие достижения в технологии создания эффективных катализаторов, до сих пор не созданы физико-химические основы оптимального функционирования этих катализаторов в реакциях парциального и полного окисления. В частности, не решен один из центральных вопросов о формировании активного компонента катализаторов в виде нанокластеров Pt и Pd определенного размера, обладающих высокой активностью и характеризующихся высокой степенью взаимодействия с носителем, препятствующей спеканию активного компонента.

Целью данной работы является комплексное изучение кинетическими (измерение конверсии СО) и физическими (фотоэлектронная спектроскопия РФЭС, электронная микроскопия высокого разрешения ПЭМВР и др.) методами катализаторов окисления СО состава Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных комбинацией пропиточных методик и метода гомогенного соосаждения. Основное внимание в данной работе привлечено к



установлению корреляций каталитической активности (температура зажигания реакции) с электронной (зарядовое состояние) и геометрической структурой (размер наночастиц, взаимодействие с носителем) непосредственно активного компонента-палладия. В качестве носителей использованы псевдобемит,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При исследовании палладиевых катализаторов на основе носителей псевдобемита и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  было установлено, что для этих катализаторов характерна высокая температура зажигания  $\sim 150$  °С и замедленный выход на максимальную величину конверсии (рис. 1а, кр. 1). Предварительный термический отжиг катализаторов при повышенных температурах 600 °С и 800 °С приводит к более быстрому выходу на максимальную конверсию, но температура зажигания практически не меняется.

При модифицировании поверхности псевдобемита или  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  наноразмерными частицами  $\text{CeO}_2$  происходит резкое увеличение активности катализаторов (рис. 1а, кр. 2). Аналогичные результаты достигнуты при использовании метода гомогенного осаждения солей церия и алюминия в виде смешанного оксида с последующим нанесением наночастиц палладия. Однако только в случае использования  $\text{CeO}_2$  как нанодисперсного носителя получены наилучшие характеристики ( $T_{50} = 40$  °С, т.е. при  $T = 40$  °С конверсия 50 %) (Рис. 1а, кр. 3).

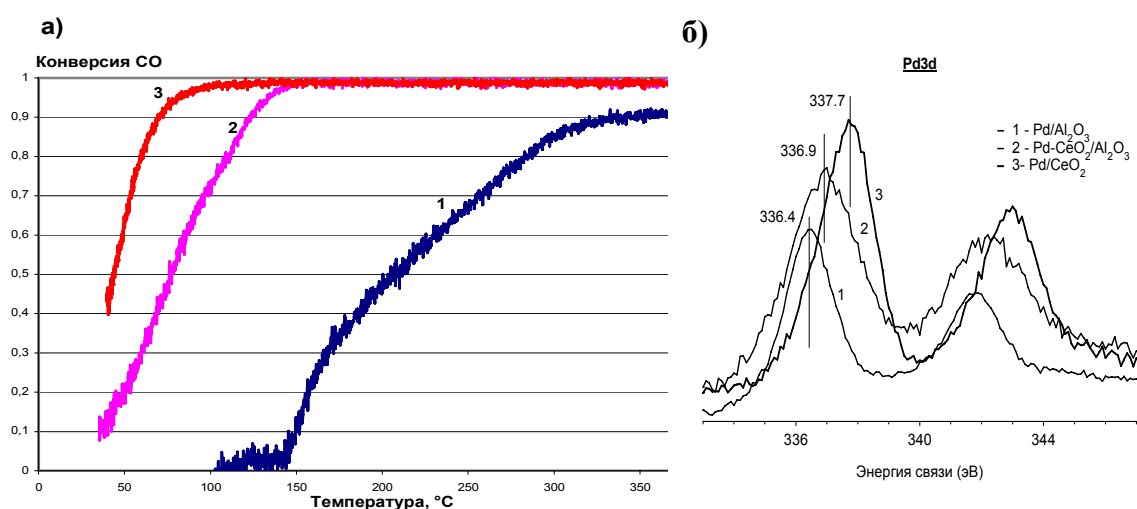


Рис. 1. а) Конверсия СО в реакции окисления СО в зависимости от температуры. б) Фотоэлектронные спектры Pd3d. 1 – катализатор Pd/псевдобемит; 2 – Pd-CeO<sub>2</sub>/псевдобемит; 3 – Pd/CeO<sub>2</sub>. Перед испытанием катализаторы прокалены при  $T = 400$  °С.

Исследование методом РФЭС показывает, что активный компонент характеризуется высокими значениями  $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})$  в интервале 336-338 эВ, свидетельствуя о его ионном состоянии  $\text{Pd}^{2+}$  как в составе PdO ( $E_{\text{св}} = 336.6$ -337.0 эВ), так и в составе смешанного соединения  $\text{Pd}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ . Данные микродифракции указывают

## ОР-1-23

на оксидную структуру палладия PdO в катализаторах на основе псевдобемита и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом размер частиц, оцененный из данных ПЭМ, дает значения 10 – 20 нм. Синтез частиц палладия в катализаторах с добавкой оксида церия приводит к резкому уменьшению их размеров, а непосредственно на носителе CeO<sub>2</sub> образуются уплощенные наночастицы Pd с размером ~1 нм, что указывает на сильное взаимодействие с носителем. Эти результаты находятся в полном соответствии с данными РФЭС.

Таким образом, в катализаторах с добавками CeO<sub>2</sub> достигается более сильное и однородное диспергирование со стабилизацией палладия непосредственно на частицах CeO<sub>2</sub> за счет химического взаимодействия Pd- поверхность CeO<sub>2</sub>. Анализ спектров Ce3d образцов, взятых до и после нанесения активного компонента позволяет сделать вывод о том, что взаимодействие палладия осуществляется с ионами Ce<sup>3+</sup>. Фотоэлектронные спектры Pd3d, приведенные на рис. 1б, указывают на то, что состояние частиц палладия при их взаимодействии с поверхностью CeO<sub>2</sub> становится значительно более электронодефицитным по сравнению с состоянием частиц в фазе PdO, обеспечивая существенное повышение каталитической активности катализатора при низких температурах и, тем самым, понижая температуру зажигания реакции окисления СО (рис. 1а). Детальное обсуждение корреляции электронодефицитности активного компонента и каталитической активности проводится в рамках механизма Лэнгмюра - Хиншельвуда.

В работе проводится исследование термической стабильности синтезированных по методу гомогенного осаждения катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и показано, что катализаторы сохраняют высокую каталитическую активность при их отжиге вплоть до T = 800 С, при этом спекания наночастиц активного компонента не происходит.

Работа выполнена при поддержке ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники», ИН.12.6/003, Государственный контракт № 02.434.11.2004.

Литература:

- 1 R.J. Farrauto, C.H. Bartholomew, Fundamentals of Industrial. // Catalytic Processes, Blackie, London, 1997, p. 265.
- 2 Hideaki Muraki, Geng Zhang. Design of advanced automotive exhaust catalysts. // Catalysis Today 63 (2000) 337–345.

**CATALYTIC PERFORMANCE OF COPPER CERIUM OXIDE SYSTEMS FOR THE REACTIONS OF METHANOL AND DIMETHYL ETHER STEAM REFORMING AND HYDROGEN PURIFICATION FROM CO**

**Snytnikov P.V.<sup>1,2</sup>, Sukhe<sup>1</sup>, Volkova G.G.<sup>1</sup>, Stadnichenko A.I.<sup>1</sup>, Gulyaev R.V.<sup>1,2</sup>, Belyaev V.D.<sup>1</sup>, Koscheev S.V.<sup>1</sup>, Boronin A.I.<sup>1</sup>, Sobyenin V.A.<sup>1,2</sup>**

Borisev Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia  
E-mail: pvsnyt@catalysis.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНОЦЕРИЕВЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА, ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ОТ СО**

**СНЫТНИКОВ П. В.<sup>1,2</sup>, Сухе<sup>1</sup>, Волкова Г.Г.<sup>1</sup>, Стадниченко А.И.<sup>1</sup>, Гуляев Р.В.<sup>1,2</sup>, Беляев В. Д.<sup>1</sup>, Кошечев С. В.<sup>1</sup>, Боронин, А.И.<sup>1</sup>, Собянин В. А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск  
E-mail: pvsnyt@catalysis.ru

В последнее время было обнаружено, что медно-цериевые оксидные системы являются активными катализаторами во многих реакциях, в том числе и в процессах конверсии топлив в водородсодержащий газ, необходимый для питания топливных элементов.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности протекания реакции паровой конверсии диметилового эфира, паровой конверсии метанола и реакции селективного окисления СО в присутствии водорода на оксидных медно-цериевых катализаторах. Были исследованы зависимости активности катализаторов от состава, метода приготовления и условий проведения этих реакций.

Исследования проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 150 – 400 °С и скорости потока 10000-100000 ч<sup>-1</sup>. Катализаторы до и после реакции были охарактеризованы при помощи методов: РФА, РФЭС и электронной микроскопии. В ходе протекания реакции состояние катализаторов характеризовали методом ИК-фурье спектроскопии.

Показано, что медно-цериевые оксидные катализаторы являются активными в реакции паровой конверсии метанола. Обнаружено, что при низких температурах (200-250 °С) основными продуктами реакции являются углекислый газ и водород. Конверсия метанола 100 % достигается при температуре 320 °С, при этом кроме

## ОР-1-24

углекислого газа и водорода наблюдается образование небольшого количества монооксида углерода. Наиболее вероятно, монооксид углерода преимущественно образуется по обратной реакции паровой конверсии СО.

Для проведения реакции паровой конверсии диметилового эфира (ДМЭ) были предложены бифункциональные каталитические системы. Катализаторы состояли из медно-цериевого оксида (1 - 20 вес.%), нанесенного на оксид алюминия. Весовое соотношение Cu:Ce в медно-цериевом оксиде варьировали от 1 до 4. Показано, что кислотные центры оксида алюминия катализируют реакцию гидратации ДМЭ в метанол, а медно-цериевый центр отвечает за паровую конверсию образовавшегося метанола в водородсодержащий газ. Наибольшей производительностью по водороду обладал катализатор 20 вес.% (CuO-CeO<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при отношении Cu/Ce = 3. На основании полученных данных обсуждаются механизмы реакции паровой конверсии метанола и ДМЭ.

Показано, что медно-цериевые оксидные катализаторы являются активными и селективными в реакции окисления СО в водородсодержащих смесях. Обнаружено, что медь сегрегируется на поверхности оксида церия, ее состояния лабильны и зависят от условий предобработки катализатора. За протекание реакции окисления СО в присутствии H<sub>2</sub> на медно-цериевых оксидных катализаторах ответственной является медь в дисперсном состоянии, которая, по-видимому, представляет собой поверхностные двумерные или трехмерные кластеры, содержащие ионы Cu<sup>+</sup>. На основании полученных данных обсуждается наиболее вероятный механизм реакции окисления СО в присутствии водорода на оксидном медно-цериевом катализаторе.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 03-03-33036, грантом BRNE NO-008-X1 и государственным контрактом Федерального агентства по науке и инновациям № 02.442.11.7070

**MECHANISMS OF METHANE CHLORINATION AND  
1,2-DICHLOROETHANE DEHYDROCHLORINATION ON NANODISPERSED  
OXIDES MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND TiO<sub>2</sub>**

**Averyanov V.A., Pakhomov N.A.<sup>1</sup>, Batashev S.A., Grudtsyn Yu.D., Melgunov M.S.<sup>1</sup>,  
Volodin A.M.<sup>1</sup>, Bedilo A.F.<sup>1</sup>, Klabunde K.J.<sup>2</sup>**

Tula State University, Tula, Russia

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Kansas State University, Manhattan, USA E-mail: pakhomov@catalysis.ru

**МЕХАНИЗМЫ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА И ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ  
1,2-ДИХЛОРЕТАНА НА НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДАХ MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И TiO<sub>2</sub>**

**Аверьянов В.А., Пахомов Н.А.<sup>1</sup>, Баташев С.А., Грудцын Ю.Д., Мельгунов М.С.<sup>1</sup>,  
Володин А.М.<sup>1</sup>, Бедило А.Ф.<sup>1</sup>, Клабунде К.Дж.<sup>2</sup>**

Тульский государственный университет, Тула

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Канзаский государственный университет

E-mail: pakhomov@catalysis.ru

Аэрогельные нанокристаллические оксиды магния и кальция обладают уникальными свойствами деструктивных сорбентов по отношению ко многим классам токсичных веществ [1]. В связи с установленной [2] способностью данных материалов адсорбировать газообразный хлор и образовывать аддукты, обладающие высокой реакционной способностью в реакциях хлорирования, представляет большой интерес проверить это явление на промышленно важных процессах хлорирования с перспективой разработки более эффективных каталитических систем по сравнению с существующими аналогами. В этой связи нами изучены закономерности парофазного хлорирования метана и дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана на аэрогельных нанокристаллических оксидах AP-MgO, AP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AP-TiO<sub>2</sub> (AP- Aerogel Prepared).

Синтез аэрогельных нанодисперсных оксидов осуществлялся по оригинальным золь-гель методикам из соответствующих алкоксидов в сочетании с сушкой в сверхкритических условиях [1-3]. Активность и селективность в реакциях газофазного хлорирования и дегидрохлорирования измеряли в проточной установке [4] со стационарным слоем катализатора с анализом газообразных хлора и хлористого водорода титриметрическим методом, а органических продуктов – методом ГЖХ.

При исследовании закономерностей парофазного хлорирования метана на AP-MgO (размер частиц 3-4 нм, BET-545 м<sup>2</sup>/г) в диапазоне температур 280-350 °С и при

## ОР-I-25

широком варьировании времени контакта было установлено, что состав продуктов хлорирования определяется исключительно схемой последовательно-параллельного хлорирования. Показано, что, по сравнению с промышленными контактами, AP-MgO обладает более высокой активностью и избирательным действием. Это проявляется в значительно меньшем значении энергии активации процесса на AP-MgO (63 кДж/моль), чем на промышленных катализаторах (75-92 кДж/моль). В сопоставимых условиях процесс хлорирования метана на AP-MgO характеризуется существенно более высокой селективностью по монохлорметану (90-98 мол %) по сравнению с промышленными катализаторами. Третья особенность процесса на AP-MgO состоит в значительном повышении степени превращения метана во времени реакции при температуре 350 °С, при этом селективность образования продукта монохлорирования, CH<sub>3</sub>Cl, остаётся на очень высоком уровне.

Установлены ряды активности различных нанокристаллических оксидов и их менее дисперсных аналогов при различных температурах. На основе анализа энергий активации реакции хлорирования метана на этих оксидах показано, что полученные данные могут быть интерпретированы конкуренцией двух механизмов хлорирования: свободнорадикальным, инициируемым на поверхности и протекающем в объеме, и чисто гетерогенно-каталитическим механизмом. На примере оксидов магния, приготовленных разными способами установлено, что соотношение свободно-радикальной и гетерогенно-каталитической реакций возрастает с уменьшением дисперсности оксидов.

На основе данных по активности, энергиям активации и селективности реакции хлорирования метана на нанокристаллических AP-MgO, AP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AP-TiO<sub>2</sub> установлена связь между этими показателями и химической природой оксида. Показано, что определяющим фактором поведения оксидов в катализе являются кислотно-основные свойства этих оксидов и продуктов их топохимического превращения в ходе реакции. Так, MgO обладает ярко выраженными основными свойствами, MgCl<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – кислотными, TiO<sub>2</sub> – амфотерными. Это определяет самую высокую инертность TiO<sub>2</sub> и высокую активность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и MgCl<sub>2</sub>.

Ряд реакционных способностей AP-MgO > AP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > AP-TiO<sub>2</sub> коррелирует с рядом энергий активации этих реакций. Наблюдаемый ряд селективности AP-MgO > AP-TiO<sub>2</sub> > AP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обоснован с точки зрения влияния кислотно-основных свойств компонентов каталитической системы на соотношение основной и побочной реакций.

При исследовании методом XRD образцов AP-MgO, испытанных при температурах хлорирования метана 340-350 °С, было установлено, что в процессе реакции нанодисперсный оксид магния полностью переходит в фазу безводного хлорида магния. По данным текстурного анализа такой фазовый переход сопровождается уменьшением удельной поверхности и объема пор отработанного образца по сравнению с исходным более чем на порядок. Это связано с тем, что хлорид магния, обладающий в 3,6 раза большим фазовым объемом, заполняет собой развитую систему пор исходного оксида. Однако, несмотря на резкое снижение удельной поверхности образца AP-MgO в процессе хлорирования метана, как отмечалось выше (п. 1), наблюдается резкое повышение степени превращения метана с сохранением высокой селективности по монохлорметану. Эти результаты указывают на то, что удельная активность хлорида магния, образующегося в результате топохимической реакции между оксидом магния и хлористым водородом, на один–два порядка выше активности исходного оксида.

Показано, что использование нанокристаллических оксидов магния и алюминия в качестве катализаторов газофазного дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана позволяет увеличить скорость реакции на 2-4 порядка при 100%-ой селективности до 25 % конверсии. Установлен ряд активности катализаторов



Полученный ряд обоснован с точки зрения конкуренции механизмов элиминирования E1 и E2 и кислотно-основных свойств Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и MgCl<sub>2</sub>, являющихся согласно данным РФА основными компонентами каталитических систем.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 04-03-32511.

#### Литература:

- 1 G.W. Wagner, L.R. Procell, R.J.O'Connor, R.J. Munavalli, R.J. Carnes, R.J. Kapoor, R.J. Klabunde. J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 5118.
- 2 N. Sun, K.J. Klabunde. J. Amer. Chem. Soc. 121 (1999) 5587.
- 3 V.V. Chesnokov, A.F. Bedilo, D.S. Heroux, I.V. Mishakov and K.J. Klabunde. // J. Catal. 2003. V.218. P.438.
- 4 Аверьянов В.А., Грудцын Ю.Д., Грудцына Д.У., Баташев С.А., Пахомов Н.А., Володин А.М., Клубунде К.Дж. // Известия ТулГУ. Серия Химия. 2004. Вып.4. С. 45.

## DEEP HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF CHLOROORGANIC COMPOUNDS

**Belokopytov Yu.V., Ivanov S.V., Gaevskaya T.A.**

National Aircraft University, Kiev, Ukraine

E-mail: ied@nau.edu.ua

## ГЛУБОКОЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

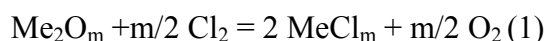
**Белокопытов Ю.В., Иванов С.В., Гаевская Т.А.**

Национальный авиационный университет, Киев, Украина

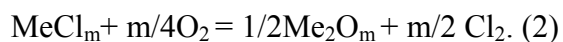
E-mail: ied@nau.edu.ua

Задача предвидения каталитического действия для реакций глубокого окисления даже на сегодняшний день является сложной потому, что на, казалось бы, простую зависимость скорости реакции от энергии связи кислорода с поверхностью катализатора может накладываться влияние других факторов. Так, присутствие атомов галоида, в частности хлора, в молекулах органических соединений значительно усложняет процесс их глубокого окисления по сравнению с другими органическими веществами. Известно, что при глубоком окислении хлорорганических соединений, кроме диоксида углерода и воды, образуются также хлористый водород и хлор, которые могут существенно изменять свойства поверхности катализатора.

Образование хлора в продуктах реакции будет способствовать хлорированию поверхности оксидных катализаторов:



Поэтому важно, чтобы поверхностные хлориды легко разлагались, т.е. чтобы легко протекала реакция:



О возможности протекания реакций (1) и (2) может свидетельствовать величина изменения свободной энергии Гиббса этих реакций.

В работе представлены как результаты исследования связи между химическими свойствами разных катализаторов и их каталитической активностью в реакции глубокого окисления хлорсодержащего органического соединения, так и влияние структуры разных хлорорганических соединений на их реакционную способность на одном и том же катализаторе.



За модельные молекулы хлорсодержащих соединений взяты тетрахлорэтан, гексахлорэтан, а также различные хлорпроизводные бензола.

Сравнительное исследование каталитических свойств различных оксидов металлов в реакциях глубокого окисления хлорпроизводных проводили в одинаковых условиях, поддерживая их концентрацию в воздухе  $5,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л и объёмную скорость  $600 \text{ час}^{-1}$ .

Видно, что при глубоком окислении тетрахлорметана и гексахлорэтана наиболее активным среди оксидов металлов является оксид хрома, для которого свободные энергии Гиббса имеют небольшие значения, причём для реакции образования хлорида хрома она положительна, а для окисления хлорида хрома - отрицательна, т.е. реакция разложения хлорида хрома является самопроизвольной и преобладает.

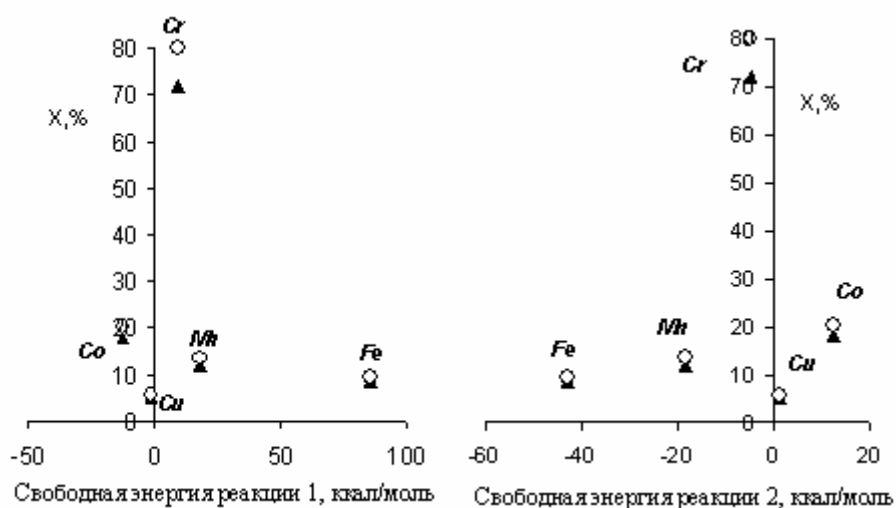


Рис. 1. Зависимость степени превращения (X, %) тетрахлорметана (O) и гексахлорэтана (▲) от свободной энергии реакции (1) хлорирования оксидов металлов и от свободной энергии реакции (2) окисления хлоридов металлов.

При окислении хлорбензола (ХБ) кроме основных продуктов -  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$  - найдены также следовые количества фенола, хлорфенолов и пирокатехина, а при проведении реакции на оксидных медном, хромовом и кобальтовом катализаторах имеются также бензол (Б), п-дихлорбензол (ПДХБ), о-дихлорбензол (ОДХБ), 1,2,3-, 1,2,4- и 1,3,5-трихлорбензолы (ТрХБ), 1,2,4,5- и 1,3,4,5-тетрахлорбензолы (ТетХБ), а также гексахлорбензол (ГХБ).

Показано, что на процесс глубокого окисления ХБ на оксидных катализаторах, как и в случае с тетрахлорметаном и гексахлорэтаном, влияет не только энергия связи кислорода с поверхностью катализатора, но и процессы образования и разложения

## ОР-1-26

хлоридов металлов. Найдено, что последний процесс приводит к образованию более хлорированных, чем хлорбензол, бензолов. Поскольку наряду с полихлорбензолами в продуктах реакции имеется также бензол, то предполагается протекание реакции диспропорционирования хлорбензола на поверхности катализатора.

Представлены результаты сравнительного исследования глубокого окисления бензола и его хлорпроизводных (ХБ, ОДХБ, МДХБ, ПДХБ, 1,2,3-, 1,3,5- и 1,2,4- ТрХБ, 1,2,4,5-ТетХБ, ГХБ) ) на оксиде хрома в одинаковых условиях проведения эксперимента.

Показано, что для бензола и всех его хлорпроизводных наблюдается практически одинаковая зависимость степени превращения от температуры, т.е. реакционная способность молекул одинакова и не зависит от количества атомов хлора и их положения в молекуле.

Рассматриваются результаты исследования ИК-спектров адсорбированного ХБ на поверхности оксида меди. Показано, что в изученном спектральном диапазоне появляются полосы поглощения (ПП), которые характеризуют колебания ароматического кольца ( $1445$ ,  $1480$  и  $1585$   $\text{см}^{-1}$ ) и деформационные колебания связей - С-С-Н ( $1020$ , и  $1260$   $\text{см}^{-1}$ ), а также С-Сl ( $1080$   $\text{см}^{-1}$ ), что свидетельствует о сохранении его молекулярной структуры при адсорбции. Повышение температуры адсорбции от комнатной до  $473\text{K}$  приводит к исчезновению ПП при  $1020$ ,  $1080$  и  $1170$   $\text{см}^{-1}$  и появлению ПП при  $1040$ ,  $1110$ ,  $1200$  и широкой полосы при  $1550$   $\text{см}^{-1}$ . Такое изменение в спектрах свидетельствует о том, что происходит отрыв атома хлора от молекулы ХБ и образование фенолятных и карбоксилатных структур, причём последние переходят потом в карбонатные.

Наличие ПП  $1080$   $\text{см}^{-1}$ , которая отвечает колебанию связи С-Сl, свидетельствует о том, что образование фенолятных структур осуществляется не только за счёт отрыва атома хлора, но и в результате диссоциации молекулы по С-Н связи.

Необходимо отметить, что после одноразовой адсорбции хлорбензола на поверхности образца CuO при комнатной температуре с дальнейшей десорбцией при повышенной температуре, повторная адсорбция хлорбензола не происходит.

Результаты исследования реакции окисления бензола после проведения реакции с хлорбензолом при  $605$  K, когда перед подачей бензола катализатор продували потоком воздуха в течение 8 часов при указанной температуре до полного прекращения выделения каких-либо продуктов с поверхности катализатора, показали наличие в продуктах реакции хлорбензолов, количество которых со временем уменьшалось.

Предлагается возможный механизм реакции глубокого окисления хлорсодержащих органических соединений на оксидных катализаторах.

**INFLUENCE OF SECOND METAL ADDITION ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF Pd-CONTAINING CATALYSTS IN HYDRODECHLORINATION****Golubina E.V., Kachevsky S.A., Lokteva E.S., Lunin V.V.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: golubina@kge.msu.ru

**ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ****Голубина Е.В., Качевский С.А., Локтева Е.С., Лунин В.В.**

Химический факультет, Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: golubina@kge.msu.ru

Палладиевые катализаторы являются наиболее активными в реакции гидродехлорирования. Однако из-за их высокой стоимости актуальным является снижение количества Pd и одновременное увеличение активности катализатора. Введение второго металла в активный компонент нанесенных катализаторов является перспективным способом повышения активности катализатора и изменения селективности. Однако причины изменения активности и селективности в реакции гидродехлорирования на сегодняшний день изучены мало. В формировании свойств нанесенных биметаллических катализаторов важную роль играет взаимодействие металлов, как между собой, так и с носителем. При этом даже частичное изменение заряда нанесенного металла в составе активных центров может существенно сказываться на каталитических свойствах.

Взаимодействие в активном компоненте изучали на примере биметаллических Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Cu и Pd-Co катализаторов (общее содержание металлов 10 %), нанесенных на активированный уголь и ультрадисперсный алмаз. Каталитические свойства катализаторов сравнивали в реакциях газофазного и жидкофазного (мультифазного) гидродехлорирования. В качестве модельных субстратов газофазной реакции использовали  $\text{CCl}_4$ , а в мультифазной реакции – хлорбензол, 1,4-дихлорбензол, 1,3,5-трихлорбензол, а также гексахлорбензол и 2,4,8-трихлордибензофуран. Во всех случаях в мультифазных условиях гидродехлорирование протекало последовательно. Показано, что для хлорированных бензолов реакция хорошо описывается кинетическим уравнением последовательной реакции первого порядка. В зависимости

## ОР-I-27

от природы металла активность биметаллических катализаторов увеличивается в ряду Cu – Co – Fe – Ni при одинаковом соотношении Pd:Me. Каталитическая активность также зависела от соотношения металлов. Так, например для Pd-Fe катализаторов наибольшая активность достигалась при соотношении металлов Pd:Fe = 4:1 и 1:1, активность биметаллических катализаторов была значительно выше по сравнению с Pd/C. Следует отметить, что при этих соотношениях активность была примерно одинаковой. Полученный результат показывает, что в случае приготовленных в работе катализаторов возможна замена части Pd на Fe без существенной потери активности.

Выявлены закономерности влияния природы носителя и pH раствора при нанесении металла на активность катализатора. При нанесении металлов из раствора с pH = 3 активность катализаторов была значительно выше. Методом ТПВ показано, что нанесение из сильно кислого раствора (pH = 1) приводит к капсулированию металлов углеродным носителем и поэтому такие катализаторы практически неактивны.

Использование в качестве носителя мелкокристаллического ультрадисперсного алмаза существенно увеличивает активность Pd катализаторов вследствие стабилизации активных в гидродегидрохлорировании мелких частиц металла.

Методами измерения намагниченности, ДТА, ТПВ и РФЭС показано, что активная частица содержит сплав металлов, обогащенный Pd. Установлены следующие направления воздействия второго металла на каталитические свойства Pd-содержащих катализаторов: (1) изменение электронного состояния Pd; (2) образование Pd-Me сплава; (3) предотвращение отравления Pd под действием выделяющегося HCl; (4) разбавление Pd с образованием более мелких частиц; (5) блокировка активных центров оксидом благородного металла в случае высокого содержания второго металла.

Авторы выражают благодарность д.х.н. П.А. Чернавскому, д.х.н. А.Ю. Стахееву за помощь в физико-химических исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32869), Программы по поддержке ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3) и INTAS (грант № 04-83-2734).

**ACTIVITY AND DEACTIVATION OF SUPPORTED ON ULTRADISPERSED DIAMOND Pd-CONTAINING CATALYSTS IN HYDRODECHLORINATION****Kachevsky S.A., Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: kachevskysa@kge.msu.ru, les@kge.msu.ru

**АКТИВНОСТЬ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ НАНЕСЕННЫХ НА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ****Качевский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лунин В.В.**

Химический факультет, Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: kachevskysa@kge.msu.ru, les@kge.msu.ru

Хлорорганические соединения входят в число 12 самых устойчивых органических загрязнителей, и способны к биоаккумуляции. Они образуются при работе многих промышленных производств. Каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) является хорошим способом утилизации хлорорганических соединений, с превращением их в нетоксичные полезные продукты. При этом в процессе ГДХ исключено образование более токсичных продуктов, например диоксинов.

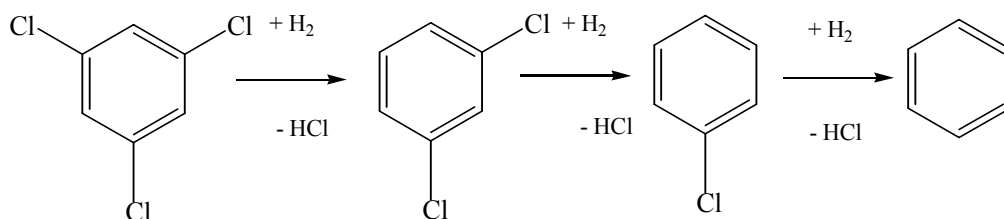
В качестве катализаторов ГДХ часто используют палладий, нанесенный на подложку. Выбор носителя играет важную роль, так как во многом определяет свойства катализатора. Среди множества высокодисперсных и пористых систем, используемых в качестве подложек для нанесенных катализаторов, углеродные материалы занимают особое место. Так, большинство углеродных носителей относительно инертны и в меньшей степени подвергаются разрушению в агрессивных реакционных средах по сравнению с оксидными носителями. Одним из перспективных углеродных материалов является ультрадисперсный, или детонационный алмаз (УДА), который получают методом взрывного синтеза при утилизации взрывчатых веществ. Малый размер и упорядоченная докристаллическая структура частиц УДА обеспечивают такому носителю уникальные физико-химические свойства.

В работе были приготовлены катализаторы, содержащие Pd (от 0,5 до 5 % по массе), нанесенный на ультрадисперсный алмаз; использовали также продажный катализатор 5 % Pd/C фирмы Fluka. Активность катализаторов сравнивали в мультифазном ГДХ 1,3,5-трихлорбензола (1,3,5-ТХБ) при 50 °С. Реакционная среда

## ОР-1-28

содержала водную фазу – 5 % водный раствор КОН, раствор субстрата в изооктане, внутренний стандарт – нонан, агент межфазного переноса – аликват 336, гетерогенный катализатор и водород, который подавали в систему при помощи стеклянного капилляра.

Все использованные катализаторы осуществляли ГДХ 1,3,5-ТХБ по последовательной схеме, конечным продуктом был бензол.



Гидродехлорирование 1,3,5-ТХБ в присутствии катализаторов на УДА проходило в несколько раз быстрее, чем в присутствии Pd на активированном угле. Так, полное превращение 1,3,5-ТХБ в бензол в присутствии 5 % Pd/УДА проходило за 40 минут. За это время конверсия 1,3,5-ТХБ в присутствии промышленного катализатора 5 % Pd/C (Fluca) составила всего 13 %. Частицы алмаза имеют малый размер (20 нм), а площадь поверхности около 300 м<sup>2</sup>/г, поэтому вероятно, что большая часть палладия находится на поверхности УДА и, к тому же, оказывается в высокоэнергетическом состоянии. Присутствие на поверхности большого количества валентно-ненасыщенных атомов углерода может приводить к стабилизации небольших частиц палладия, а следовательно, к высокой активности катализатора на УДА.

Скорость ГДХ 1,3,5-ТХБ в присутствии катализаторов на УДА в условиях, когда масса катализатора составляла 0,1 г, а количество 1,3,5-ТХБ - 0,35 ммоль, настолько высока, что сложно сравнивать активность катализаторов с различным содержанием палладия. Поэтому были проведены дополнительные опыты с меньшей навеской катализатора (0,025 г) и большим количеством субстрата (0,8 ммоль). В этом случае активность катализаторов на УДА возрастает с увеличением содержания палладия. Так, полное превращение 1,3,5-ТХБ в бензол в присутствии 5 % Pd/УДА проходило за 95 минут, а при уменьшении содержания палладия в катализаторе в 10 раз (0,5 % Pd/УДА), время полного превращения 1,3,5-ТХБ в бензол увеличивалось до 420 минут.

Для наиболее активного катализатора (5 % Pd/УДА) было проведено изучение зависимости скорости ГДХ 1,3,5-ТХБ от температуры в интервале от 40 до 60 °С. При температуре 40 °С скорость реакции оказалась закономерно меньше, чем при 50 °С. Однако при 60 °С за первые 70 – 80 минут общая конверсия 1,3,5-ТХБ составляла 70 %,

а содержание бензола при этом около 40 %. Затем скорость реакции резко снижается, так что полное превращение 1,3,5-ТХБ в бензол протекало за 500 минут. Анализ кинетических кривых показал, что при температуре около 60 °С механизм реакции меняется: изменение концентрации промежуточных продуктов становится стационарным.

Замедление скорости реакции и смена механизма при 60 °С может происходить вследствие изменения типа модификации активных частиц, изменения структуры активных частиц и природы взаимодействия катализатора с агентом межфазного переноса, а также за счет отложения на поверхности катализатора продуктов реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-03-32-869) и программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3).

**MECHANISM OF THE METHANE OXYCHLORINATION.  
PRACTICAL RECOMMENDATIONS**

**Rozanov V.N., Treger Yu.A.**

Scientific Research Engineering Center “Syntez”, Moscow, Russia  
E-mail: vnrozanov@mail.ru, treger\_ihf@mtu-net.ru

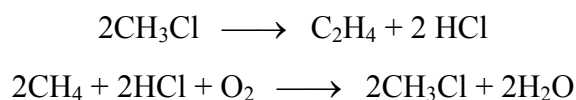
**МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА И  
ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

**Розанов В.Н., Трегер Ю.А.**

Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва  
E-mail: vnrozanov@mail.ru, treger\_ihf@mtu-net.ru

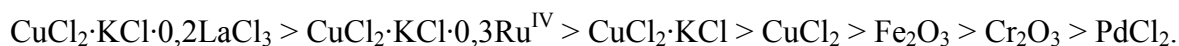
В последнее время в связи с резким подорожанием нефти возобновился интерес к процессу оксихлорирования метана, как методу получения хлористого метила с целью его последующего превращения в бензин, ацетилен, этилен и винилхлорид. Метод получения жидкого топлива через стадию оксихлорирования метана считается более выгодным по сравнению с другими [1]. Так, хлористый метил получается из метана в одну стадию, а метанол – в две стадии через получение синтез-газа.

Если хлористый водород, образующийся на стадии пиролиза хлористого метила, возвращать на стадию его получения, то получается сбалансированное по хлору производство, например:



Основой для процесса окислительного хлорирования метана послужила реакция окисления хлористого водорода кислородом до хлора (называемая также реакцией Дикона), осуществляемая чаще всего в газовой фазе на катализаторах, содержащих хлорид меди, при температурах 350-450 °С.

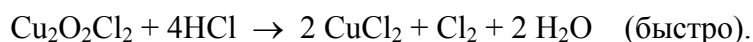
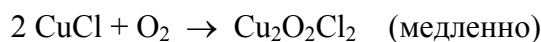
Показано, что наиболее активным катализатором является хлорная медь в смеси с хлоридами калия и редкоземельных элементов. По активности исследованные катализаторы можно расположить в следующий ряд:



По данным кинетических исследований скорость реакции Дикона зависит от парциального давления кислорода в степени 0,5. Было найдено также, что адсорбция кислорода катализатором протекает значительно медленнее, чем адсорбция хлора и



хлористого водорода. Этим данным соответствует принятый большинством авторов стадийный механизм, основанный на том, что хлор образуется на стадии разложения хлорида двухвалентной меди, который регенерируется взаимодействием с кислородом, а затем с хлоридом водорода.



Этой схеме соответствует следующее кинетическое уравнение:

$$w = 4kK[\text{CuCl}_2]^2 \cdot \text{Po}_2/\text{Pcl}_2 = k' \cdot \text{Po}_2/\text{Pcl}_2 ,$$

где  $k$  - константа скорости,  $K$  - константа равновесия, а  $k' = 4k \cdot K \cdot [\text{CuCl}_2]^2$ .

Вышеприведенная схема может служить иллюстрацией одной из первых теорий катализа, объясняющей механизм каталитического действия образованием промежуточных соединений, которые затем превращаются в продукты реакции с регенерацией исходного катализатора. Эта схема обеспечивает взрывобезопасность процесса оксихлорирования и снижает окисление метана до оксидов углерода за счет того, что на первой стадии метан хлорируют с помощью хлорида меди, а на второй - окисляют восстановленную форму меди кислородом и хлоридом водорода.

В результате исследования кинетики и механизма процесса оксихлорирования метана (таблица 1) не было обнаружено прямой зависимости между поверхностью соли или носителя и активностью катализатора, что говорит о наличии гомогенных стадий.

Таблица 1. Влияние удельной поверхности соли ( $S_c$ ) и свободной от соли поверхности носителя ( $S_n$ ) на показатели процесса оксихлорирования метана

$S_c$ , м <sup>2</sup> /г	$S_n$ , м <sup>2</sup> /г	Конверсии, %				
		HCl	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	HCl в Cl <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> в CO+CO <sub>2</sub>
8,2	171	51,6	28,6	28,6	14,2	6,4
2,2	11	53,2	30,1	30,1	12,1	6,3
0,8	0	49,5	28,0	31,2	15,0	5,6

Стадия окисления хлористого водорода кислородом до хлора протекает гомогенно во всем объеме солевого расплава. Стадия хлорирования метана и хлорметанов в значительной степени идет в газовой фазе с участием поверхности контакта (носителя и расплава) на стадии инициирования и обрыва цепи.

## ОР-1-29

Скорость побочной реакции глубокого окисления метана и хлорметанов до оксидов углерода также прямо не связана с удельной поверхностью соли и носителя, т.е. протекает, в основном, по гомогенному или гетерогенно-гомогенному механизму.

В дальнейшем исследование кинетики реакции оксихлорирования проводилось в реакторе с вибровзвешенным слоем катализатора при отсутствии свободного объема над катализатором [2]. Получены следующие порядки реакции оксихлорирования метана по реагентам: нулевой по HCl, близкий к 1 по CH<sub>4</sub> и близкий к нулю по кислороду. Порядки побочных реакций глубокого окисления по метану и кислороду близки к 1. Соотношение скоростей окисления хлористого метила, метилхлорида, хлороформа, четыреххлористого углерода и метана до оксидов углерода составляет 1:0,29:1,1:0,91:0,06. Механизм реакций глубокого окисления изучен недостаточно.

Учитывая большой тепловой эффект основной реакции 163 кДж/моль и вклад побочных реакций глубокого окисления, первоначальные исследования были направлены на создание процесса в псевдооживленном слое контакта. Однако при переходе на опытную установку с увеличением диаметра реактора с 40 до 400 мм сгорание метана и хлорметанов до оксидов углерода увеличилось ~ в 3 раза.

На основании изучения механизма и кинетики реакции оксихлорирования метана на опытно-промышленной установке Чебоксарского п. о. "Химпром" мощностью 1500 т хлорметанов в год был испытан двухступенчатый адиабатический реактор, изготовленный из углеродистой стали + футеровка [3]. Температура на входе в слой катализатора составляла 300-320 °С, а на выходе 400-420 °С. Температура на выходе из слоя катализатора управлялась подачей кислорода в каждую ступень адиабатического реактора. При концентрации кислорода в реакционной смеси 1,5-2 % его степень превращения в каждом слое катализатора составляла 80-90 %.

Снижение концентрации кислорода уменьшило выход побочных оксидов углерода, так как наблюдаемый порядок реакции по кислороду для основной реакции близок к 0, а для побочных реакций глубокого окисления близок к 1.

В России работы по оксихлорированию метана были доведены до строительства промышленного производства хлорметанов мощностью 55 тыс.т год на Яванском п.о. "Таджикхимпром". Наполовину законченные работы по строительству были прекращены в 1992 г. из-за отсутствия финансирования.

### Литература:

- 1 Fox J.M., Chen T.P., Degen B.D. // Chem. Eng. Progr. 1990. V.86. № 1. P. 86-98.
- 2 В.Н.Розанов, Е.В.Гвозд, В.А.Кернерман, Е.Б.Светланов, М.А.Трушечкина, Ю.А.Треггер. // Кинетика и катализ. 1989. Т.30. В.1. С.148-154.
- 3 В.Н.Розанов. // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 21-26 (351-356).

**THE MECHANISM OF CHLORINE GENERATION IN THE PROCESS OF  
OXIDATION OF CHLORINATED ORGANIC SUBSTANCES ON MOLTEN  
CATALYSTS**

**Rozdyalovskaya T.A., Chudinov A.N., Chekryshkin Yu.S., Fyodorov A.A., Vnutskikh Zh.A.**

Institute of Technical Chemistry, Ural Department of RAS, Perm, Russia  
E-mail: cheminst@mpm.ru

**МЕХАНИЗМ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРА В ПРОЦЕССЕ  
ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
НА РАСПЛАВЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Роздяловская Т.А., Чудинов А.Н., Чекрышкин Ю.С., Федоров А.А., Внутских Ж.А.**

Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь  
E-mail: cheminst@mpm.ru

В процессе гетерогенно-каталитического глубокого окисления хлорсодержащих органических веществ образуются хлор и хлористый водород, которые, взаимодействуя с катализатором, вызывают его отравление или деструкцию вследствие образования хлоридов металлов, имеющих низкие температуры плавления. По этой причине не разработаны катализаторы глубокого окисления галогенсодержащих органических отходов.

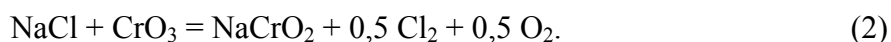
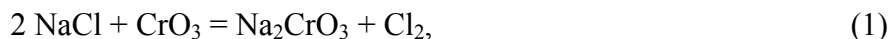
Нами показано, что в расплавленных системах на основе хлоридов щелочных металлов, включающих оксиды металлов переменной валентности, в присутствии кислорода воздуха хлорсодержащие органические вещества окисляются с образованием молекулярного хлора, который выделяется в газовую фазу [1, 2]. Хлор образуется также в результате окисления хлорид-ионов в системе  $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{O}_2$  [3]. Скорость образования хлора и его количество зависят от природы металла, что свидетельствует о каталитической роли оксидов ряда металлов переменной валентности в реакциях окисления хлорид-ионов в расплаве.

В данной работе приведены результаты изучения закономерностей окисления хлорид-ионов в системе  $\text{NaCl}-\text{Me}_x\text{O}_y-\text{O}_2$ , где Me – V, Cr, Co, Cu, Mo, Sb и  $\text{NaCl}-\text{CuCl}-\text{O}_2$  как одной из стадий глубокого гетерогенно-каталитического окисления хлорсодержащих органических веществ. Эксперименты проводили, барботируя воздух через расплав или пропуская воздух (азот) над поверхностью реакционной смеси. Методика проведения экспериментов подробно описана в работе [3]. Количество выделяющегося хлора определяли методом химического анализа, методами ДТА и

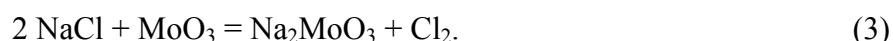
### ОР-I-30

РФА исследовали пробы исходных соединений и отвержденных смесей после проведения реакции.

В атмосфере азота взаимодействие  $\text{CrO}_3$  с  $\text{NaCl}$  протекает, возможно, по уравнениям



Оксид молибдена (VI) реагирует с хлоридом натрия в атмосфере азота предположительно по уравнению



В системах  $\text{NaCl-Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaCl-CuCl}$  при температуре  $820^\circ\text{C}$  окисление хлорид-ионов в атмосфере азота не происходит, а в атмосфере воздуха хлор образуется из хлорид-ионов в результате активации кислорода воздуха оксидом хрома (III) или хлоридом меди (I).

Результаты РФА смесей  $\text{NaCl} + 20 \text{ мас.}\% \text{ MoO}_3$  при пропускании воздуха позволяют сделать вывод, что в реакции окисления хлорид-ионов образуются  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и сложный оксид молибдена состава  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ .

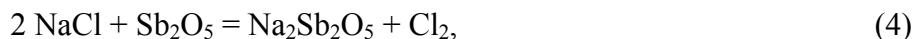
Константы скорости реакции окисления хлорид-ионов в системах  $\text{NaCl-MoO}_3$  рассчитывали по псевдопервому порядку, т. к. система содержит избыток хлорида натрия. Расчет проводили исходя из предположения, что в окислении хлорид-ионов принимает участие одно из соединений, наличие которого в системе доказано на основании данных РФА. Результаты расчетов, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что в системе  $\text{NaCl} + \text{MoO}_3$  возможно протекание обеих указанных реакций, а скорость взаимного превращения соединений, присутствующих в системе, выше скорости окисления хлорид-ионов.

Константы скорости реакции окисления хлорид-ионов в системе  
 $\text{NaCl} + \text{MoO}_3$  при барботаже воздуха (2,5 л/ч) и температуре  $820^\circ\text{C}$

Реакция	$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ , при концентрации $\text{MoO}_3$ (мас.%)	
	10	20
$2\text{NaCl} + 2\text{MoO}_3 + 0,5\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Cl}_2$	$0,12 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,03$
$2\text{NaCl} + \text{MoO}_3 + 0,5\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Cl}_2$	$0,07 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,02$

Значения констант скорости образования хлора в системе NaCl–MoO<sub>3</sub> ниже, чем в системе NaCl–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $k = (0,80 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) [3].

Количество образовавшегося хлора при пропускании воздуха над поверхностью реакционной смеси состава NaCl–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20 мас.%) меньше, чем в результате взаимодействия в системе NaCl–MoO<sub>3</sub>–O<sub>2</sub>. Количество выделяемого хлора увеличивается при добавлении в систему V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Определена константа скорости реакции в системе NaCl–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–O<sub>2</sub> по псевдопервому порядку для уравнений



$k = (0,39 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Следует отметить, что при уменьшении расхода воздуха хлор из системы NaCl–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> выделяется менее интенсивно, в то время как добавление пентаоксида ванадия к указанной смеси увеличивает количество образующегося хлора.

Максимальное количество хлора при барботировании воздуха через расплав выделяется в результате взаимодействия хлорида натрия с пентаоксидом ванадия, а в случае пропускания воздуха над поверхностью реакционной смеси наибольшую активность в реакции окисления хлорид-ионов проявляет оксид хрома (VI).

Активность изученных соединений в реакции окисления хлорид-ионов снижается в ряду:



Полученные результаты изучения окисления хлорид-ионов с образованием хлора свидетельствуют о возможности синтеза систем NaCl–Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, содержащих смеси оксидов металлов переменной валентности, в которых скорость образования хлора и выделения его из расплава будет соизмерима со скоростью поступления в систему хлора в результате глубокого окисления галогенуглеводородов.

#### Литература:

- 1 Yu.S. Chekryshkin, T.A. Rozdyalovskaya, Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, O.A. Tetenova, A.A. Fedorov. Eurasian Chem. Tech. Journal. 2003. №5. P. 201–207.
- 2 Ю.С. Чекрышкин, Т.А. Роздяловская, А.А. Федоров. Гетерогенно-каталитическое глубокое окисление галогенсодержащих веществ на расплавах электролитов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 124 с.
- 3 Т.А. Роздяловская, Ю.С. Чекрышкин, Ж.А. Внутских, В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская. Расплавы. 2004. №4. С. 75–84.

**THE INFLUENCE OF STRONG METAL-OXIDE INTERACTION ON THE CATALYTIC PERFORMANCE OF Pd-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM IN CHLOROBENZENES HYDRODECHLORINATION**

**Turakulova A.O., Korotkov A.V., Golubina E.V., Lokteva E.S.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: les@kge.msu.ru, atur@kge.msu.ru

**ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-НОСИТЕЛЬ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ Pd-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИИ ХЛОРБЕНЗОЛОВ**

**Туракулова А.О., Коротков А.В., Голубина Е.В., Локтева Е.С.**

Химический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Москва  
E-mail: les@kge.msu.ru, atur@kge.msu.ru

Бинарные оксиды на основе оксидов циркония и алюминия, используемые в качестве носителей, являются хорошими промоторами каталитической активности; они обладают также высокой механической прочностью, термической стабильностью, устойчивы к действию агрессивной среды, что может способствовать увеличению стабильности катализаторов в жестких условиях реакции гидродехлорирования (ГДХ).

В настоящей работе изучена возможность использования оксидных систем ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителей для приготовления эффективных катализаторов гидродехлорирования. Носители готовили методом осаждения аммиаком соответствующих гидроксидов из растворов их солей [ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×9H<sub>2</sub>O] и последующим их отжигом. Термические свойства гидроксидов охарактеризованы методом ДТА. Определены величины удельной поверхности (БЭТ) и фазовый состав оксидных систем (РФА), прокаленных при различных температурах. Катализаторы готовили осаждением Pd(OH)<sub>2</sub> на носитель из раствора PdCl<sub>2</sub> в 0,01M водном растворе HCl путем добавления 1M NaOH до pH =10. В качестве носителей были использованы чистые оксиды циркония и алюминия и бинарные системы ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие 1; 5 и 10 моль.% второго компонента. Катализаторы на бинарных носителях состава 2% Pd/(ZrO<sub>2</sub>+1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 2%Pd/(ZrO<sub>2</sub>+5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) проявили высокую активность и стабильность в мультифазном ГДХ 1,3,5-хлорбензола. Так, в присутствии 2% Pd/(ZrO<sub>2</sub>+1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 100% конверсии 1,3,5-ТХБ достигается за 25 мин реакции, в присутствии 2%Pd/(ZrO<sub>2</sub>+5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - за 50 мин (0,1 г катализатора, 50°C, 0,35 М 1,3,5-

ТХБ, растворитель изо-октан, 5% водн. КОН, 0,26 ммоль Аликвата 336). В тех же условиях в присутствии 2% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2% Pd/ ZrO<sub>2</sub> 100% конверсия 1,3,5-ТХБ достигалась после 200 мин реакции. Кинетические кривые, полученные в присутствии катализаторов на индивидуальных оксидах, имели излом после 30-50 мин реакции, свидетельствующий о потере катализаторами активности. Высокую активность и стабильность катализаторов на основе бинарных оксидов в процессе гидродеchlorирования можно связать с образованием твердого раствора или интерметаллического соединения ZrO<sub>2</sub> с оксидом палладия, возникающего на стадии отжига прекурсора катализатора. Это соединение может служить источником Pd<sup>n+</sup>, который, согласно литературным данным, участвует в активации связи С–Сl [1]. Кроме того, этот твердый раствор или интерметаллид после восстановления может служить источником активного водорода, необходимого для процесса ГДХ.

Таким образом, в работе впервые получены высокоэффективные палладиевые катализаторы гидродеchlorирования на основе бинарных оксидов ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 04-03-32869) и ИНТАС (грант 04-83-2734).

Литература:

- 1 L.M. Gomez-Sainero, X.L. Seoane, J.L.G. Fierro, A. Arcoya. J. Catalysis, 2002, V.209, P.279.

**SCIENTIFIC AND APPLIED ASPECTS OF THE ETHYLENE  
OXYCHLORINATION PROCESS ON THE CuCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS**

**Flid M.R.**

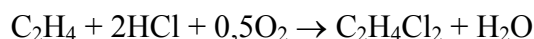
Scientific Research Engineering Center “Syntez”, Moscow, Russia  
E-mail: mflid@yandex.ru

**НАУЧНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ  
ЭТИЛЕНА НА CuCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Флид М.Р.**

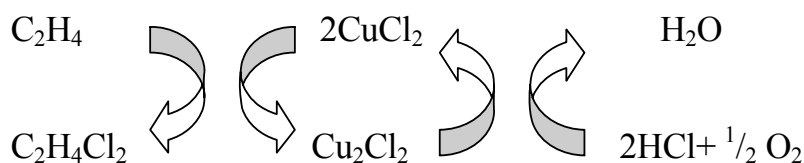
Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва  
E-mail: mflid@yandex.ru

Промышленные процессы окислительного хлорирования этилена с получением 1,2-дихлорэтана как целевого продукта по реакции:



протекает с участием медьхлоридных катализаторов на основе оксида алюминия как носителя.

Окислительное хлорирование этилена схематично может быть представлено в виде окислительно-восстановительной реакции, в которой хлорид меди находится в динамическом равновесии между одно- и двухвалентным состоянием [1]:



Проведение процесса в псевдооживленном слое катализатора требует, как правило, относительно низких температур (210-225 °С), что определяется наличием активных медно-алюминиевых комплексов.

Использование  $\gamma$ - или  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителя приводит к увеличению акцепторной способности катиона меди за счет образования мостиковых связей между катионами меди и катионами носителя [2]. Это облегчает разрыв двойной связи этилена при его взаимодействии с катионами меди. Хлористый водород участвует не только в регенерации исходного состояния меди, но и в формировании каталитически активных центров на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и в увеличении дисперсности солевой фазы на поверхности катализатора. Роль кислорода сводится не только к окислению Cu<sup>+</sup> до Cu<sup>2+</sup>, но он также способствует миграции ионов хлора с образованием CuCl<sub>2</sub>.



Наряду с хлоридом меди в катализаторы оксихлорирования этилена могут вводиться в качестве промоторов или стабилизаторов хлориды таких металлов как лантан, магний, калий и др., которые, с одной стороны (лантан), увеличивают способность катионов меди к координационному связыванию с олефинами, с другой стороны (магний, калий), способствуют уменьшению доли побочных реакций, в частности, реакций глубокого окисления.

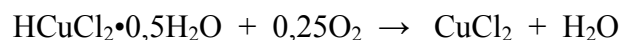
В промышленных условиях практически полная конверсия хлористого водорода обычно может быть достигнута путем варьирования температуры, а также избытка этилена и кислорода по отношению к HCl. По этой причине выбор катализатора и условий протекания процесса диктуется, прежде всего, селективностью образования дихлорэтана.

Наилучшие эксплуатационные свойства в процессе проявляют катализаторы псевдооживленного слоя, содержащие минимальное количество меди на внешней поверхности зерна катализатора. Атомное соотношение Al:Cu на внешней поверхности зерна составляет величину 40-43, что указывает на то, что до 75 % меди, нанесенной на катализатор, находится внутри зерна [3]. В таких катализаторах солевой компонент находится в высокодисперсном состоянии, причем в катализаторе велика доля поверхности, свободной от солевых фаз, а также доля поверхности с участками, на которых медь находится в решетке носителя в виде алюминатных структур [4]. Это позволяет проводить процесс оксихлорирования этилена при минимальных (2-3 %) избытках этилена и кислорода по отношению к хлористому водороду без агломерации частиц катализатора. Явление агломерации обычно характерно для катализаторов, содержащих избыточные относительно взаимодействия с носителем медьсодержащие фазы –  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  и др. на поверхности катализатора.

При использовании в процессе таких катализаторов в режиме работы с относительно низкой конверсией HCl наблюдается разрушение алюминатов одновалентной меди с образованием  $\text{CuCl}$ . Это приводит к нарушению баланса между  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . При этом избыточный  $\text{CuCl}$  образует нестехиометрический комплекс с реакционной водой  $\text{HCuCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  с низкой температурой плавления (145 °C) [5]. Это способствует агломерации частиц катализатора и, далее, нарушению гидродинамики псевдооживленного слоя. По указанной причине процесс необходимо проводить при избытке этилена по отношению к HCl не менее 7-10 % мол., что ведет к снижению конверсии этилена, увеличению выхода продуктов  $\text{CO}_x$  и ухудшению технико-экономических показателей процесса.

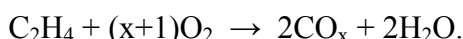
## ОР-I-32

Восстановление нормального псевдоожигения может быть достигнуто путем обработки катализатора воздухом. В этих условиях происходит разрушение комплекса с одновременным окислением меди до  $\text{Cu}^{2+}$ :



и, в дальнейшем, восстановлением необходимого баланса  $\text{Cu}^{2+}$ -  $\text{Cu}^+$ .

Основным направлением побочных превращений в процессе оксихлорирования этилена является образование оксидов углерода по суммарной реакции:



При этом в рабочем интервале температур (210-240 °С) чистый носитель неактивен в реакциях глубокого окисления. Принимая оксидные формы меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) в качестве активных центров реакций глубокого окисления этилена и дихлорэтана, можно полагать, что реокисленная форма меди, координационно связанная с носителем, окисляет органический субстрат.

Энергия активации реакций окисления выше энергии активации реакции оксихлорирования на 17-30 кДж/моль, что объясняет снижение селективности образования дихлорэтана с повышением температуры.

Резервом дальнейшего улучшения технологических показателей процесса может явиться использование более высокотемпературных катализаторов, относительно низкая активность которых компенсируется повышением температуры до 235-240 °С при снижении времени контакта. Производительность при этом может быть увеличена с 0,5 до 0,7 т ДХЭ/(т.кат·час). За счет снижения выхода продуктов  $\text{CO}_x$  эффективность использования этилена может быть увеличена на 0,2-0,3 %.

### Литература:

- 1 Vetrivel R., Rao K.V., Seshan K. // In the Proc. of 9<sup>th</sup> Int. Congr. on Catalysis, 1988, v.4, p.1766.
- 2 Гельбштейн А.И., Бакши Ю.М.// ЖФХ, 1988, т.62, №10, с.2649.
- 3 Süd-Chemie. Petrochemical and Refinery Seminar, Moscow, 2001.
- 4 Флид М.Р., Курляндская И.И., Соломоник И.Г., Баботина М.В.// Химическая пром., 1996. №6. С.364.
- 5 Соломоник И.Г. Формирование и поверхностные свойства медьсодержащих солевых катализаторов окислительного хлорирования углеводов: Дис. ... канд.хим.наук. М.: 1992.

**CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF ALIPHATIC ALCOHOLS INTO  
VALUABLE COMPONENTS OF ENGINE FUELS**

**Yandieva F.A., Tsodikov M.V., Kugel V.Ya., Kliger G. Yu., Gekhman A.E.<sup>1</sup>, Moiseev I.I.<sup>1</sup>**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

E-mail: yand@ips.ac.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В  
ЦЕННЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

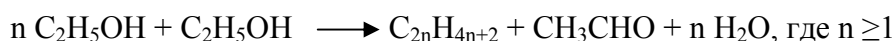
**Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Кугель В.Я., Клигер Г.А., Гехман А.Е.<sup>1</sup>, Моисеев И.И.<sup>1</sup>**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

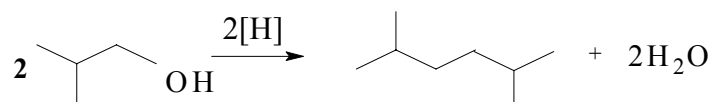
E-mail: yand@ips.ac.ru

Найден новый маршрут для реакции восстановительной дегидратации алифатических спиртов (C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>), протекающей с образованием насыщенных углеводородов [1-2] при 300–400 °С, 30–50 атм. в присутствии полиметаллических железосодержащих систем. Так, этанол реагирует по схеме:



Целевыми продуктами реакции являются насыщенные углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>, представляющие собой основные компоненты бензиновой фракции. Выход алкановой фракции достигает 50 % масс, в которой содержание изоалканов – наиболее ценных высокооктановых компонентов бензина превышает 90 % масс.

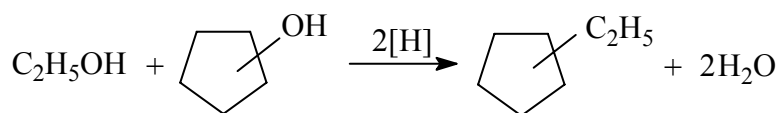
Природа исходного спирта оказывает влияние на состав образующихся продуктов, 2-метилпропанол-1 или 3-метилбутанол-1 с высокой селективностью превращаются в диметилзамещенные октаны или деканы, представляющие собой продукты сдваивания углеродного остова спирта



где [H] – источник водорода, в качестве которого может выступать молекула исходного спирта, подвергающаяся дегидрированию.

### ОР-I-33

Найдены условия, обеспечивающие кросс-конденсацию алифатических и циклических спиртов в одну стадию, с образованием других ценных компонентов топлив – алкилциклоалканов



Обсуждаются возможные механизмы превращения этанола в алканы.

Основным источником алифатических спиртов является биомасса, которая относится к возобновляемым видам сырья. Представленные в работе результаты демонстрируют реальную возможность использования в недалеком будущем новых подходов для получения экологически чистых и высококачественных топлив из сырья ненефтяного происхождения.

Авторы выражают благодарность Фонду фундаментальных исследований Президиума РАН (Программа 7) и РФФИ (грант № 05-03-32683) за финансовую поддержку работы.

#### Литература:

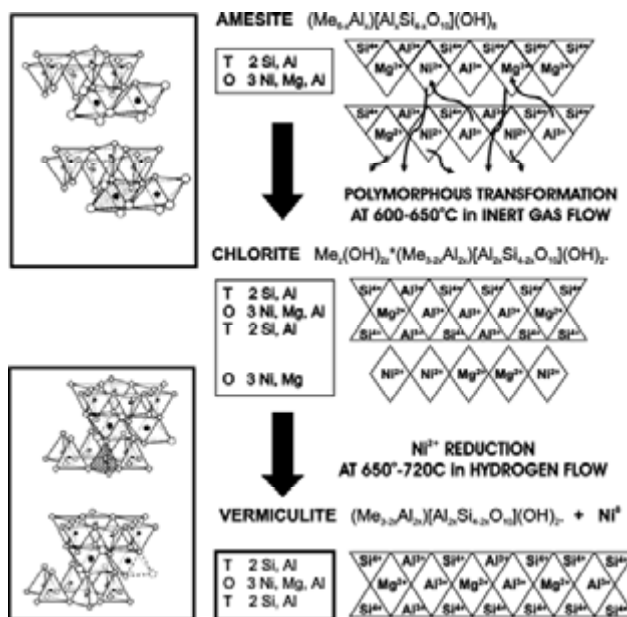
- 1 М.В. Цодиков, В.Я. Кугель, Ф.А. Яндиева, Г.А. Клигер, Л.С. Глебов, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев и др. // Кинетика и Катализ, 2004, Т. 45, № 6, с. 1-13.
- 2 I.I. Moiseev, A.E. Gekhman, M.V. Tsodikov, V.Ya. Kugel, F.A. Yandieva et al. In "Multimetallic Catalysts in Organic Synthesis" (Eds: M.Shibasaki, Y.Yamamoto), WILEY-VCH, 2004, 249-290.

## STRONG METAL-SUPPORT INTERACTION IN THE NICKEL-CONTAINING PHYLLOALUMOSILICATE CATALYSTS

**Khassin A.A., Yurieva T.M., Kustova G.N., Minyukova T.P., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Anufrienko V.F., Parmon V.N.**

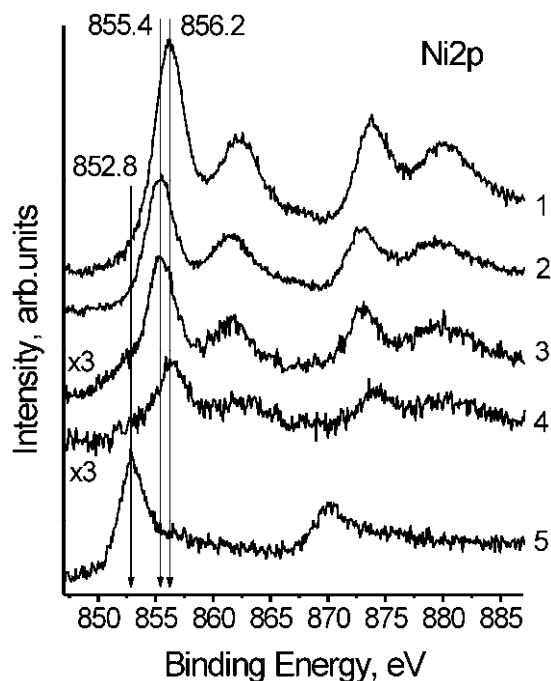
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: aakhassin@catalysis.ru

Synthetic TO (1 tetrahedron layer : 1 octahedral layer) phylloaluminosilicates of Ni-Mg-Al with amesite (septechlorite) structure were synthesized and characterized. The evolution of the structure of Ni-Mg-Al-Si amesite system was studied during its treatment in the inert and reductive media regarding their potential application as precursors of catalysts, e.g., for methane steam reforming. The amesite-like structure was shown to transform to the polymorphous chlorite structure upon calcination in the inert gas flow at 600-650°C. During this transformation, nickel cations form vast clusters, supposedly in the brucite-like layers of the chlorite structure (see Fig. 1). After reduction, the samples comprise Ni<sup>0</sup> supported by chlorite-vermiculite and do not contain silica, which was proved by XPS data. The amesite-derived support is stable in the inert, reductive and H<sub>2</sub>O-containing media at 800°C, 0.1 MPa, as well as at 650°C in the reaction mixture (CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> and water), which contains 0.8 MPa of H<sub>2</sub>O.



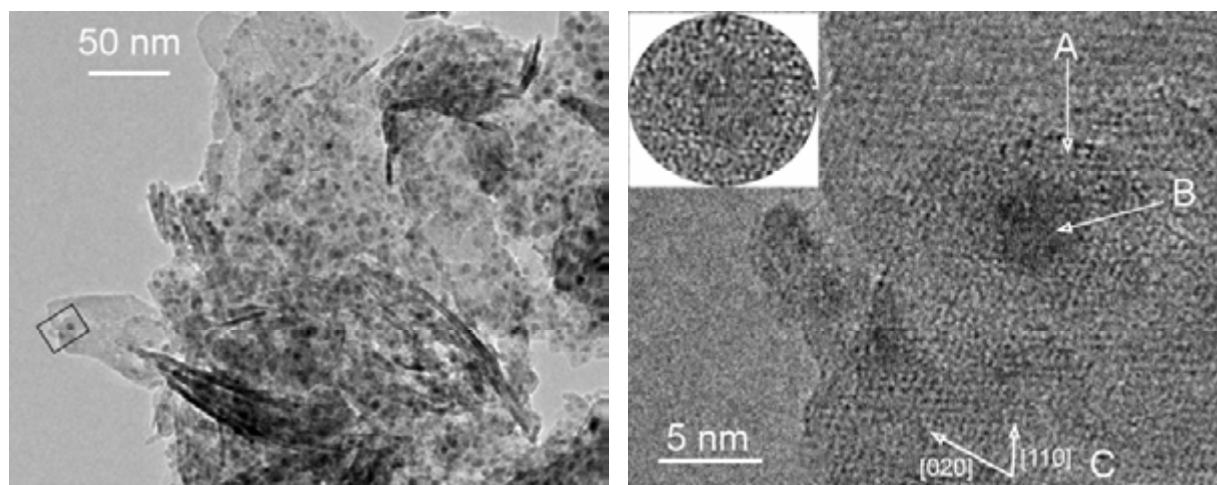
**Fig. 1.** The schematic presentation of the amesite-like structure transformations during its calcination in Ar flow and reductive treatment.

The nature of the metallic nickel particles formed during the reduction of the Ni-Mg-chlorite-vermiculite was studied by a combination of XRD, XPS, HREM and adsorption methods. The surface of the samples was found as highly oxidized even after their reduction at 925 K. The experimental XPS Ni2p core-level spectra are shown in Fig. 2. The position of the Ni2p<sub>3/2</sub> line at 855.4-856.2 eV, together with the prominent satellite peaks located 6 eV above the principle lines Ni2p<sub>3/2</sub> and Ni2p<sub>3/2</sub>, clearly show that nickel mainly exists in the Ni<sup>2+</sup> state both before and after the reduction (Fig. 2, curves 1-3). Only a weak shoulder at ~853 eV may indicate the presence of metallic nickel on the surface or in the



**Fig. 2.** XPS Ni2p spectra of the sample NAS2: (1) uncalcined; (2) calcined in Ar at 925 K; (3) calcined in Ar at 925 K and reduced in H<sub>2</sub> at 925 K; (4) reduced at 925 K and treated in a batch reactor at 2 MPa, CO:H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:2:2 at 925 K; (5) the sample as in curve 4 after the Ar<sup>+</sup> sputtering for 5 minutes.

decoration *ca.* 2 nm (the analysis depth of XPS is about 3-4 nm). Taking into account the rate of ion etching of *ca.* 1-2 nm min<sup>-1</sup>, the mean size of the metallic nickel particles can be estimated as above 10 nm.

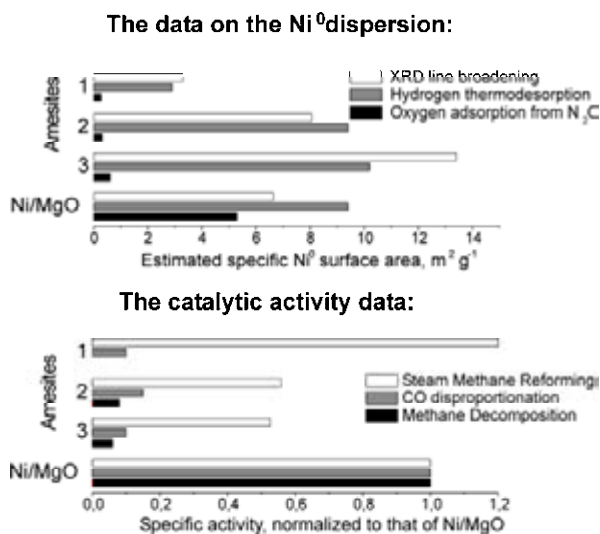


**Fig. 3.** Electron micrographs of a Ni-Mg amesite sample after the consecutive calcination in Ar at 925 K and reduction in hydrogen at 925 K. The inset to the left micrograph shows the Fourier-filtered image of the particle B.

The high resolution microscopy (see the right frame in Fig. 3) shows, that the well crystallized Ni<sup>0</sup> nanoparticles (4-8 nm in size) (B) are covered by a rather thick layer (*ca.* 2 nm) of amorphous oxide (A), while the phylloaluminosilicate support is well crystallized (C).

subsurface layers. Meantime, the sharp decrease in the Ni/Si atomic ratio during the treatment in the hydrogen flow could be accounted for the reduction of Ni<sup>2+</sup> and the formation of metallic nickel particles. Ar<sup>+</sup> sputtering of the reduced sample during 5 min resulted in vanishing of the cationic state of Ni and in the appearance of the sharp Ni2p<sub>3/2</sub> line at 852.8 eV due to Ni<sup>0</sup> species. Also, the sputtering was accompanied by a significant increase in the surface concentration of nickel. Therefore, one may suppose that the reduced sample contains the metallic nickel particles, which are decorated by a film or by some particles of Ni<sup>2+</sup> oxide with a characteristic thickness of the

The reduction extent of  $\text{Ni}^{2+}$  exceeds 95 % of the nickel loading, while the decoration extent exceeds 90 % of the  $\text{Ni}^0$  surface.



**Fig. 4.** Comparison of the data on the metallic Ni specific surface area and the catalytic activity data between the Ni-Mg amesite samples and co-precipitated Ni-Mg (1:1) catalyst.

The “metallic core – oxide shell” particles don’t seem to adsorb oxygen from  $\text{N}_2\text{O}$ , but they are able to activate dihydrogen and adsorb it reversibly with the same capacity, as it is known for the metallic nickel surface. Also, these particles are rather active in the methane oxidation reactions (steam methane reforming) with the specific activity at least 0.5 of that measured for the Ni/MgO catalyst. They seem to be absolutely inactive in the graphite formation by both: the methane decomposition and CO

disproportionation. According to the TEM data, the measured activity in these processes should be, plausibly, accounted for by the presence of non-decorated  $\text{Ni}^0$  “impurities”.

The nature of the strong metal-support interaction in the Ni-containing phylloaluminosilicates and the structure of the observed “metallic core – oxide shell” particles should be the topic for the further research with using the high-resolution methods.

**METHODS TO STUDY THE KINETICS OF ELEMENTARY STEPS OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS ON COBALT CATALYSTS**

**Khodakov A.Y.<sup>1</sup>, Fongarland P.<sup>1</sup>, Anfray J.<sup>1,2</sup>, Bremaud M.<sup>1</sup>, Jallais S.<sup>3</sup>, Peregryn B.<sup>1</sup>, Lermontov A.S.<sup>1</sup>, Pietrzyk S.<sup>1</sup> and Schweich D.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Catalyse de Lille, USTL, Bâtiment C3, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, 43 Bd du 11 novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex, France

<sup>3</sup>Air Liquide, CRCO, 78354 Jouy-en-Josas, France

E-mail: andrei.khodakov@univ-lille1.fr

**Annotation**

Two different but complementary methods were used to study the kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on cobalt supported catalysts. The first method focuses on the transient kinetic measurements and analysis of several elementary steps of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt supported catalysts in a pulse fixed bed microreactor. The second method addresses measuring and modeling intrinsic steady-state Fischer-Tropsch kinetics in a slurry stirred tank reactor. The results on the mechanism and kinetics of Fischer-Tropsch synthesis obtained by both methods are discussed in the paper.

**1. Introduction**

Fischer-Tropsch (FT) synthesis produces clean fuels from natural gas, coal and biomass. Cobalt supported catalysts have been particularly suitable for production of diesel fuels and wax. The efficient control of the selectivity is one of the key issues of FT synthesis. The reaction proceeds at the conditions far from the equilibrium; the hydrocarbon selectivity is principally governed by the reaction kinetics. The reaction starts by chemisorption of hydrogen and carbon monoxide followed by the formation of the first  $\text{CH}_x$  monomer species. The reaction involves polymerization of surface  $\text{CH}_x$  monomers. Linear  $\alpha$ -olefins and paraffins are the primary products of FT synthesis. This scheme leads to the Anderson-Schulz-Flory (ASF) distribution of hydrocarbons. The secondary reactions lead to deviations from ASF statistics, which are generally attributed to readsorption of  $\alpha$ -olefins produced by the FT reaction. This paper addresses two different methods to study the kinetics of elementary steps of FT synthesis. The first method involves measuring and modeling transient responses of carbon monoxide, hydrogen and reaction products in a pulse fixed bed microreactor. The second method is based on the steady-state kinetic studies of Fischer-Tropsch synthesis in a slurry stirred tank reactor.

**2. Experimental**

For transient experiments in a pulse microreactor 10 wt. % cobalt catalysts were prepared by impregnation of silica or alumina using aqueous solution of cobalt nitrate or cobalt acetate. Dihydrogen hexachloroplatinate (IV) and ruthenium nitrosyl nitrate were added to the



impregnating solutions for catalyst promotion. Prior to the kinetic experiments, the catalysts were reduced in a flow of hydrogen at 673 K for 5 h.

For steady-state kinetic studies in a slurry reactor a commercial Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 15 wt. % Co loading and 50 μm mean grain diameter was used. The catalyst was reduced inside the reactor by hydrogen at atmospheric pressure at 673 K. For the slurry reactor start-up, the Shell SX70 wax was loaded into the reactor under inert atmosphere.

The adsorption transient experiments were performed at 423 K and atmospheric pressure using a tubular reactor with plug-flow hydrodynamics. A 300 cm<sup>3</sup> continuous stirred tank reactor (CSTR) was used for steady-state kinetic measurements at 493 K and 20 bars of total pressure. The inlet H<sub>2</sub>/CO ratio varied between 1.6 and 3.6. The details of the reactor and experimental set up are available elsewhere [1].

### 3. Results and Discussion.

**Transient kinetics in a tubular microreactor.** Irreversible uptakes of the adsorbats and broadening the transient response curves of the adsorbing gases provided the information about the reversibility and relative rates of adsorption and desorption. At the temperatures below 373 K hydrogen chemisorption was found to be partially irreversible on cobalt catalysts. At temperatures higher than 423 K hydrogen chemisorption was fast and reversible.

Carbon monoxide chemisorption has been found mostly irreversible on cobalt silica and alumina supported catalysts at the whole range of studied temperatures (323-523 K). Formation of carbon dioxide from chemisorbed carbon monoxide species at temperatures higher than 423 K implies dissociation of chemisorbed carbon monoxide on cobalt catalysts.

Methane and water were the principal products of hydrogenation of carbon monoxide pulses in a flow of hydrogen over cobalt catalysts at the temperatures higher than 403 K. C<sub>2</sub>+ hydrocarbons were not detected at these conditions.

The transient response curves obtained on cobalt silica and alumina supported catalysts at 423 K have been fitted using the modified Kobayashi method [2, 3]. The kinetic model involves irreversible chemisorption and dissociation of carbon monoxide, quasi-equilibrated adsorption of hydrogen and reversible adsorption of water. The variations of the pressure of gaseous components (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O) and surface coverage of adsorbed species (H\*, CO\*, C\*, O\*) were described by a system of partial differential equations (PDE) with predetermined initial conditions.

The kinetic analysis suggests that at 423 K the rates of carbon monoxide dissociation and desorption of water from the catalysts seem to be much slower than the rates of carbon

## OP-I-35

monoxide adsorption and hydrogenation of surface carbon species. At these conditions oxygen-containing species are the most abundant surface intermediates.

**Steady-state kinetics in a slurry reactor.** Preliminary experiments showed the absence of external (gas-liquid) and intraparticle mass transfer limitations in the slurry stirred tank reactor at the conditions of FT synthesis. The rates of carbon monoxide conversion and hydrocarbon production were calculated from inlet and outlet mass flows. The chemical compositions of the liquid and gaseous phase were obtained from flash calculations, which are based on the equal fugacities of each component in gaseous and liquid phases.

Depending on the experimental conditions, the time required to attain the steady-state state varied between 11 and 25 days. The experimental data show higher carbon monoxide conversion and higher methane selectivity at higher  $H_2/CO$  ratios. For syngas with  $H_2/CO$  ratios between 1.6 and 3.6, the selectivity plots exhibit different deviations from the ASF distributions. The olefin to paraffin ratio decreases exponentially as a function of carbon number.

The experimental data have been fitted using the comprehensive kinetic model. The reaction pathways involved hydrogen and carbon monoxide chemisorption, carbon monoxide dissociation, polymerization of  $CH_x$  species, olefin readsorption and hydrogenation. The model adequately predicts the experimental relations between the carbon monoxide conversion rates and chemical composition of the liquid phase. The model also foresees the experimentally observed deviations from the ASF distribution at different  $H_2/CO$  ratios, which are due to olefin readsorption and chain reinitiation. The prediction of the rates of higher olefin production was less satisfactory. This could be probably attributed to the very low concentrations of higher olefins and the presence of different products of their isomerization.

### Acknowledgement

The financial support of Air Liquide is gratefully acknowledged.

### References:

- 1 M. Bremaud, P. Fongarland, J. Anfray, S. Jallais, D. Schweich and A.Y. Khodakov, *Catalysis Today*, 106(2005), 137.
- 2 H. Kobayashi and M. Kobayashi, *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 10(1974) 139.
- 3 A. Hinz, B. Nilsson and A. Andresson, *Chem.Eng.Sci.* 55(2000) 4385.

## FEATURES OF CATALYSTS EMPLOYMENT FOR DECOMPOSITION OF AMMONIA FROM COKE GAS

Golosman E.Z., Platonov O.I.<sup>1</sup>, Saul O.P.<sup>2</sup>, Andreykov E.I.<sup>2</sup>, Efremov V.N.,  
Tesakova G.M., Egorov M.A.<sup>3</sup>

Novomoskovsk Institute of Nitrogen Industry, Novomoskovsk, Russia

<sup>1</sup>Gipronickel Institute, JSC, St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup>The Eastern Research and Development Institute of Coal Chemistry, Ekaterinburg, Russia

<sup>3</sup>Magnitogorsk Metallurgical Combine, JSC, Magnitogorsk, Russia

E-mail: gez@novomoskovsk.ru

## ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО АММИАКА

Голосман Е.З., Платонов О.И.<sup>1</sup>, Сауль О.П.<sup>2</sup>, Андрейков Е.И.<sup>2</sup>, Ефремов В.Н.,  
Тесакова Г.М., Егоров М.А.<sup>3</sup>

Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск

<sup>1</sup>ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

<sup>2</sup>ФГУП «ВУХИН», Екатеринбург

<sup>3</sup>ОАО «ММК», Магнитогорск

E-mail: gez@novomoskovsk.ru

Последнее время всё большее распространение получает очистка коксового газа по методу «Карл Штиль» [1], предполагающему каталитическое разложение аммиака с получением азота и водорода. Высокая (~1100 °С) температура и присутствие в перерабатываемом газе значительных количеств водяных паров и сероводорода не позволяют непосредственно применить здесь известные катализаторы диссоциации аммиака (КДА), используемые для создания защитных атмосфер [2].

Процесс разложения аммиачных паров с очисткой от цианистого водорода (по [1]) в цехе улавливания (ЦУ-2) продуктов коксования коксохимического производства (КХП) Магнитогорского металлургического комбината (ММК) основан на реакциях:



Чтобы предотвратить переокисление аммиака и сероводорода, присутствующего в коксовом газе, процесс разложения аммиака ведут в восстановительной среде, которая создаётся за счёт субстехиометрического сжигания топлива (коксового газа).

Аммиачные пары перерабатываются в двух вертикальных цилиндрических реакторах-печах: объём катализатора в реакторе Н-6101А соответствует проектному – 15 м<sup>3</sup>, в реакторе Н-6101В загрузка катализатора уменьшена на треть. При расходе на каждую печь: аммиачных паров 3550 нм<sup>3</sup>/час; коксового газа 1300 нм<sup>3</sup>/час; воздуха 4700 нм<sup>3</sup>/час, - объёмная нагрузка на катализатор достигает ~1000 час<sup>-1</sup>.

## ОР-I-36

Катализатор изготавливается 4-х кратной пропиткой магнезиального носителя водным раствором азотнокислого никеля с промежуточным прокаливанием с целью перевода активного компонента в NiO. Химический состав катализатора, отработавшего 1 год: 87,4 % MgO; 6,0 % NiO; 1,0 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,3 % SiO<sub>2</sub>; 0,012 % S; 0,036 % SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; ему соответствует по данным лабораторных исследований фазовый состав: MgO; NiO; Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+(Mg<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>)SiO<sub>4</sub>. По данным ДТА – анализа потеря массы при нагреве катализатора до 1000 °С – 1,03 %, с 290° до 1000 °С – 0,28 %.

Эффективная константа скорости K определяется из отношения концентраций аммиака на выходе к исходной  $[NH_3]/[NH_3]_0$ , исходя из чего активность катализатора при времени контакта  $\tau$  оценивают безразмерным комплексом:  $K\tau \approx -\ln([NH_3]/[NH_3]_0)$ .

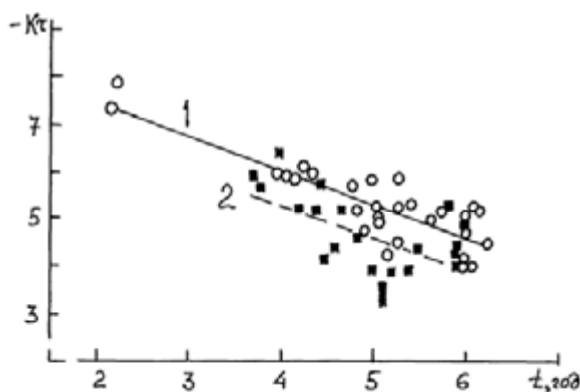


Рис. 1. Дезактивация катализатора G1-11 в процессе эксплуатации ММК: Н-6101А - 1 (O); Н-6101В - 2 (■).

Динамику активности, отражающую дезактивацию катализатора в течение первых 5 лет эксплуатации катализатора G1-11 в печах разложения аммиака ЦУ-2 КХП иллюстрирует рисунок 1, где прямой показана интерполирующая зависимость  $K\tau=f(t)$ , построенная с коэффициентом корреляции  $R \approx 0,86$  для значения декремента активности катализатора G1-11 в печи разложения аммиака Н6101А –0,3 дБ/год. Пунктир соответствует данным Н6101В.

Термодинамический анализ показывает нецелесообразность снижения рабочей температуры процесса разложения; при снижении адиабатической температуры газовой смеси остаточная равновесная концентрация  $[NH_3]$  резко возрастает, что свидетельствует о резком увеличении проскока аммиака. Снижение температуры процесса, даже при использовании высокоактивного катализатора, не обеспечит эффективного разложения коксохимического аммиака. Ещё большее значение имеет отравление катализатора сероводородом, усугубляемое снижением температуры.

В ходе лабораторных исследований был осуществлен подбор отечественных катализаторов разложения аммиака и изучены основные закономерности их дезактивации в присутствии значительных количеств паров воды и сероводорода.

Испытан ряд катализаторов содержащих в качестве активных компонентов оксиды никеля, железа и меди. Катализаторы испытывали в диапазоне температур 650-1100 °С при объёмной скорости по аммиакосодержащему газу 20000 ч<sup>-1</sup>.

Испытания катализаторов проводили на модельных смесях близких по составу с промышленными аммиакосодержащими газами, но в условиях более жестких, чем реально существующие в промышленности. Состав двух смесей дан в % об.: состав

1 - NH<sub>3</sub> (14,5), H<sub>2</sub>S (4,1), H<sub>2</sub>O (40,0), аргон (41,4) и состав 2 - NH<sub>3</sub> (14,1), H<sub>2</sub>S (0,95), H<sub>2</sub>O (44,65), аргон (40,3).

Установлено, что пары воды резко снижают активность железосодержащего катализатора разложения аммиака (КДА-1А), на котором степень превращения при температуре 950 °С в отсутствие сероводорода не превышает 30 %. Более активны в процессе разложения аммиака модифицированные катализаторы типа КДА-18А, приготовленные на носителе, синтезированном при температуре 1450 °С.

Введение сероводорода в реакционную смесь значительно снижает конверсию аммиака на никелевых катализаторах при температурах 850-900 °С. Для катализаторов КДА-18А и G1-11 BASF происходит падение активности, более чем на 30 %. При температурах 850-900 °С дезактивация катализаторов носит обратимый характер, о чем свидетельствует постепенное восстановление каталитической активности после прекращения подачи сероводорода в газовую смесь.

Проведенные исследования показали, что для компенсации дезактивирующего действия сероводорода необходимо повышение рабочей температуры в слое катализатора. Так, на катализаторе КДА-18А при концентрации H<sub>2</sub>S в газе 0,95 % об. степень разложения аммиака 99,7 % достигается при 1100 °С, а при концентрации H<sub>2</sub>S 4,1 % об. – при 1150 °С. Несколько выше необходимо держать температуру процесса для достижения степени разложения аммиака 99,7 % на катализаторе G1-11.

По лабораторным оценкам отечественный катализатор КДА-18А не уступает по активности катализатору G1-11 фирмы «BASF».

Таким образом, опыт промышленной эксплуатации свидетельствует о высокой эффективности процесса каталитического разложения аммиака коксохимического происхождения, содержащего сероводород, при температуре 1100 °С и выше. Дезактивация катализатора носит монотонный характер и может быть надёжно спрогнозирована.

Таким образом, условия реализации перспективной технологии разложения аммиака коксохимического происхождения предъявляют особые требования к катализаторам, которые необходимо учитывать при их подборе или разработке.

#### Литература:

- 1 К.Р. Svoboda, Р.Е. Diemer //Iron and Steel Engineer.1990, № 12. Р. 42-46.
- 2 Е.З. Голосман, В.Н. Ефремов //Химическая промышленность. 1985, № 5. С. 33-37.

**THE MECHANISM OF SELECTIVE NO<sub>x</sub> REDUCTION BY PROPANE OVER  
Ni-Cr-OXIDE CATALYST****Zakirova A., Burdeynaya T., Matyshak V.<sup>1</sup>, Tretyakov V.,  
Lermontov A., Mastyunina T., Demichev T.**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO<sub>x</sub>  
ПРОПАНОМ НА Ni-Cr-ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ****Закирова А.Г., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А.<sup>1</sup>, Третьяков В.Ф.,  
Лермонтов А.С., Мастюнина Т.Н., Демичев Т.А.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Одним из способов создания эффективных каталитических систем для реакции селективного восстановления NO<sub>x</sub> углеводородами в присутствии O<sub>2</sub> (НС-СКВ NO<sub>x</sub>) является использование эффекта синергизма, заключающегося в сверхаддитивном увеличении каталитической активности на механических смесях катализаторов по сравнению с суммой активностей индивидуальных катализаторов, входящих в их состав. Эффект синергизма обнаружен нами при изучении реакции селективного восстановления NO<sub>x</sub> пропаном на промышленных оксидных катализаторах СТК, Ni-Cr-оксидном, НТК-10-1, не содержащих в своем составе благородных металлов [1].

Целью данной работы являлось детальное исследование механизма процесса СКВ NO<sub>x</sub> пропаном на промышленном катализаторе Ni-Cr-оксидном для установления природы эффекта синергизма, наблюдаемого на механической смеси катализаторов НТК-10-1 и Ni-Cr-оксидного.

Сочетание ИК-спектроскопии *in situ* с кинетическим методом и термопрограммируемой десорбцией является одним из наиболее надежных и информативных подходов к установлению механизма гетерогенно-каталитической реакции, позволяющим исследовать структуру, свойства и маршруты превращений поверхностных соединений [2].

Исследуемый катализатор представляет собой Ni-Cr-оксидную шпинель с примесью NiO, в составе катализатора обнаружен графит (S<sub>уд</sub> 150 м<sup>2</sup>/г).

Максимальная степень превращения NO на Ni-Cr-оксидном катализаторе составляет 40 % при температуре около 300 °С. Конверсия C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> достигает ≈100 % при той же температуре.

В условиях реакции на никель-хромовом катализаторе существуют нитритные, нитратные и ацетатные поверхностные комплексы. При повышении температуры нитритные комплексы превращаются в нитратные. Индивидуальная адсорбция кислорода мала, однако поверхностные кислородсодержащие центры принимают участие в образовании комплексов реагентов.

Результаты сравнения скоростей реакции НС-СКВ NO<sub>x</sub> (W<sub>реакц.</sub>) и скоростей превращения комплексов (W<sub>компл.</sub>), наблюдаемых на поверхности Ni-Cr-оксидного катализатора, при различных температурах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение скоростей превращения комплексов, наблюдаемых на поверхности Ni-Cr-оксидного катализатора со скоростью реакции НС-СКВ NO<sub>x</sub>.

Поверхностный комплекс	T, °C	k, мин <sup>-1</sup>	W <sub>компл.</sub> , молек/мин × 10 <sup>-17</sup>	W <sub>реакц.</sub> , молек/мин × 10 <sup>-17</sup>
нитрат	70	0.003	0.015	0
	100	0.01	0.049	
	150	0.09	0.360	
	200	0.56	0.640	
ацетат	225	0.02	0.032	0.128
	250	0.09	0.019	0.256
	275	0.16	0.041	0.291
	300	0.31	0.069	0.400

При исследовании окисления пропана на Ni-Cr-оксидном катализаторе в продуктах реакции были зафиксированы CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub> (таблица 2). Каких-либо продуктов окислительного дегидрирования (например, пропилен), крегинга (C1, C2-углеводороды) и кислородсодержащих органических соединений (акролеин, акриловая кислота) не обнаружено.

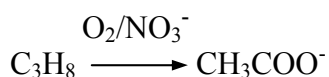
Таблица 2. Конверсия пропана и состав продуктов в реакции C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+O<sub>2</sub> на Ni-Cr-оксидном катализаторе (состав смеси 0.5%С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>+2.5%О<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

T, °C	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> :O <sub>2</sub> =1:5			
	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	Содержание, об. %		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
250	8	-	следы	-
300	83	0.03	1.17	-
400	100	0.65	1.52	0.05
500	100	0.13	1.62	0.06

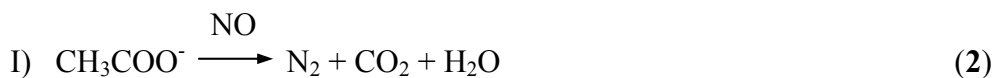
Совокупность приведенных данных позволяет предложить следующее описание механизма СКВ NO<sub>x</sub> пропаном на Ni-Cr катализаторе.

при T < 200°C

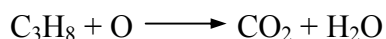
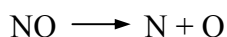


**ОР-I-37**

при  $T > 250^\circ\text{C}$



II) на восстановленной поверхности:



При низких температурах (~до  $200^\circ\text{C}$ ) на Ni-Cr-оксидном катализаторе нитратные поверхностные структуры реагируют с пропаном с заметной скоростью, при этом конверсии оксидов азота в реакции HC-СКВ  $\text{NO}_x$  не наблюдается (таблица 1), но отмечается рост интенсивности п.п. ацетатного комплекса (1). Это означает, что нитратные структуры участвуют в процессе образования и накопления на поверхности ацетатных комплексов.

В области температур выше  $250^\circ\text{C}$  реализуется два маршрута. Один из них заключается во взаимодействии ацетатных и нитратных комплексов с образованием продуктов реакции (2). По второму маршруту реализуется реакция с участием ацетатных комплексов. В добавление к ней на восстановленной поверхности начинается реакция разложения NO. В итоге атомы азота рекомбинируют с образованием молекулярного азота (3), а атомы кислорода в реакции с активированным углеводородом (возможно, в радикальной форме) образуют воду и  $\text{CO}_2$ . В результате происходит регенерация активного центра поверхности. Еще одной реакцией, вклад которой в суммарный процесс возрастает с температурой, является реакция глубокого окисления пропана.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ. Проект № 02-03-33161.

Литература:

- 1 Бурдейная Т.Н., Давыдова М.Н., Глебов Л.С. и др. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 6. С. 504-508.
- 2 Matyshak V.A., Krylov O.V. In situ // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 1-87.



**ROLE OF REDOX- AND ACIDIC CENTERS OF MODIFIED ZIRCONIA AND ZEOLITE CATALYSTS IN SCR OF NITROGEN OXIDES (I, II) BY HYDROCARBONS**

**Mironyuk T.V., Boichuk T.M., Orlyk S.N.**

L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
E-mail: myroniuk@inphyschem-nas.kiev.ua

**РОЛЬ РЕДОКС- И КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЙОКСИДНЫХ И ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СКВ ОКСИДОВ АЗОТА (I, II) УГЛЕВОДОРОДАМИ**

**Миронюк Т.В., Бойчук Т.М., Орлик С.Н.**

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: myroniuk@inphyschem-nas.kiev.ua

Денитрификация промышленных газовых выбросов осуществляется, как правило, за счет селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком или углеводородами. Известно, что СКВ NO «требует» двух каталитических функций (центров) – редокс и кислотных. Ранее нами показано [1], что усиление редокс-свойств катализаторов Rh-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Me=Cr, Ce, Co) при введении родия не изменило их бифункциональной природы (наличие редокс- и сильных кислотных центров Бренстеда), что важно для проявления СКВ-активности.

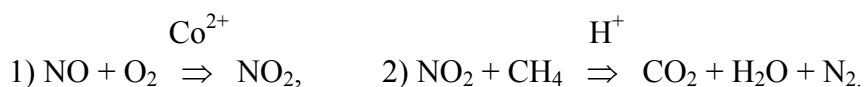
При восстановлении NO C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородами влияние родия на активность CoO/ZrO<sub>2</sub> аналогично для Cr- и Ce-содержащих катализаторов: конверсия NO при 300 °C повышается с 40 % до 51 %. Иное поведение наблюдается при восстановлении метаном. Rh-CoO/ZrO<sub>2</sub> показал меньшую активность в сравнении с непромотированным образцом (Табл. 1).

Таблица 1. СКВ-активность (NO-C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>/O<sub>2</sub>) 10% CoO/ZrO<sub>2</sub> катализаторов

Катализатор	Конверсия NO, %/Т температура достижения, °C	
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +NO+O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> +NO+O <sub>2</sub>
Rh-CoO/ZrO <sub>2</sub>	51/300	41/300
CoO/ZrO <sub>2</sub>	40/300	72/300
CoO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	-	26/360
CoO(Mn, Fe)/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	-	62/350

Для СКВ NO метаном на Co-содержащих катализаторах активными центрами являются протоны носителя и Co<sup>2+</sup>-ионы [2]. Окисление NO до NO<sub>2</sub> и восстановление NO<sub>2</sub> до N<sub>2</sub> осуществляется комбинацией катионного и кислотного (H<sup>+</sup>) центров:

## ОР-I-38



В литературе обсуждается несколько возможных путей образования азота на протонированном центре носителя. Адсорбированный  $\text{NO}_2$  реагирует с молекулой углеводорода, образуя нитроалкан, который затем образует молекулярный азот. Другая возможность - бренстедовский кислотный центр протонирует (депротонирует)  $\text{CH}_4$ , образуя переходный карбкатион  $\text{CH}_5^+(\text{CH}_3^+)$  с последующей атакой карбкатиона  $\text{NO}_2$  из газовой фазы. Причиной торможения реакции в избытке кислорода может быть не только конкурирующая адсорбция  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  на одних и тех же активных центрах родия, но и конкуренция окислителей ( $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ ) за углеводородный восстановитель. Роль восстановителя метана заключается в удалении адсорбированного кислорода и восстановлении катализатора - активного центра родия.

Активность Со-содержащих катализаторов на основе  $(\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2)$  в СКВ  $\text{NO}-\text{CH}_4$  зависит от количества введенных сульфат-ионов. Лучшие результаты получены для образца с минимальным содержанием  $\text{SO}_4^{2-}$ . Однако его активность намного ниже несulfатированного образца (Табл. 1), что можно связать с меньшей концентрацией кислотных центров Бренстеда на поверхности катализатора согласно данным ИК-спектроскопии [3]. Введение в  $\text{CoO}-\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  железа и марганца приводит к увеличению активности образцов в результате повышения суммарной концентрации активных центров (кислотных и окислительно-восстановительных).

В присутствии восстановителя  $\text{C}_3\text{H}_8-\text{C}_4\text{H}_{10}$  или  $\text{CO}$  температуры превращения оксида азота (I) на Fe-цеолитных катализаторах различных структурных типов (Y, M, пентасил) снижаются на 70-150°. В условиях СКВ – процесса высокие конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  (90 – 94 %) достигаются при более низких (на 50-150°) температурах при использовании углеводородов, чем  $\text{CO}$ , причем активность катализаторов коррелирует с наличием на их поверхности более сильных кислотных центров (Табл. 2).

Активацию  $\text{N}_2\text{O}$  на Fe-содержащих пентасилах связывают с наличием  $\alpha$ -центров, состоящих из атомов железа, с образованием поверхностного кислорода высокой реакционной способности [4]. Активацию алканов связывают с наличием на поверхности катализатора атомарного кислорода и кислотно-основных центров [5]. Согласно данным ТПДА и ИК-спектроскопии активность Fe-цеолитных катализаторов в СКВ  $\text{N}_2\text{O}$  углеводородами коррелирует с наличием на их поверхности сильных кислотных **B**-центров (Рис., табл. 2).

Таблица 2. Активность Fe-содержащих катализаторов в реакциях превращения N<sub>2</sub>O и кислотность поверхности по термодесорбции аммиака

Катализатор (10% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	X <sub>N<sub>2</sub>O→N<sub>2</sub></sub> , % (T, °C) для процессов:			Кислотность, ммоль NH <sub>3</sub> /г (T <sub>max</sub> , °C)
	Разложение	N <sub>2</sub> O+ C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O+ C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-M	94 (550)	94 (450)	94 (500)	K=1 (K <sub>1</sub> =0,69 (225), K <sub>2</sub> =0,31 (590))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[(ZrO) <sup>2+</sup> -H-ЦВН]	90 (550)	93 (410)	90 (450)	K=0,41 (K <sub>1</sub> =0,23(230), K <sub>2</sub> =0,18 (450))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(35%ZrO <sub>2</sub> + 65%Н-ЦВН)	94 (582)	93 (420)	90 (505)	K=0,35 (K <sub>1</sub> =0,21(220), K <sub>2</sub> =0,142 (470))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[(ZrO) <sup>2+</sup> -H-Y]	15 (550)	91 (490)	57 (550)	K=0,39 (220)

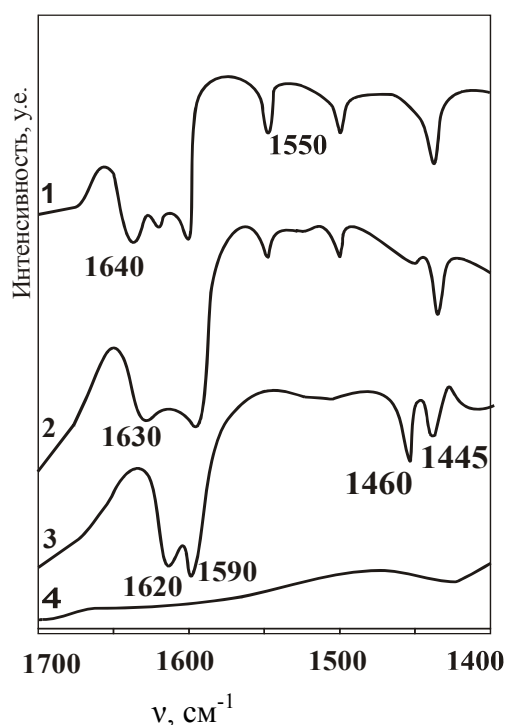


Рис. ИК-спектры образцов после адсорбции пиридина:

- 1- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(35%ZrO<sub>2</sub>+65%Н-ЦВН);
- 2-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[(ZrO)<sup>2+</sup>-H-ЦВН];
- 3-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[(ZrO)<sup>2+</sup>-H-Y]; 4- фоновый спектр катализаторов до адсорбции пиридина

Таким образом, проявление СКВ-активности оксидных катализаторов на основе ZrO<sub>2</sub> и цеолитов в реакциях восстановления NO и N<sub>2</sub>O зависит как от химической природы, так и силы редокс- и кислотных центров.

Литература:

- [1] С.Н.Орлик, В.Л.Стружко, Т.В.Миронюк, и др., Кинет. катал., 44 (2003) 744.
- [2] J. Yan, M.C. Kung, W.M.H. Sachtler et al., J.Catal., 175 (1998) 294.
- [3] Т.В.Миронюк, В.Л.Стружко, С.Н.Орлик, Теорет. и эксперим. химия, 41 (2005) 121.
- [4] А.С.Харитонов, Т.Н.Александрова, Г.И.Панов и др., Кинет. катал., 34 (1994) 296.
- [5] Л.Я.Марголис, В.Н.Корчак, Успехи химии., 67 (1998) 1175.

**ZIRCONIUM CONTAINING OXIDE LAYERS ON TITANIUM****Rudnev V.S., Boguta D.L., Kilin K.N., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M.**Institute of Chemistry, Far Eastern Branch RAS, Vladivostok, Russia  
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru**ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ТИТАНЕ****Руднев В.С., Богута Д.Л., Килин К.Н., Яровая Т.П., Недозоров П.М.**Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток  
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

В катализе достаточно широко используют свойства соединений циркония. Оксиды – в составе носителей каталитически активной массы, фосфаты как в качестве носителей, так и активных соединений в катализе ряда реакций. Ионообменные свойства двойных фосфатов циркония с щелочными или щелочноземельными металлами находят применение в сорбционных процессах.

Для получения на металлах поверхностных оксидных слоев с соединениями циркония, может быть применен метод плазменно-электролитического оксидирования (далее ПЭО). Суть метода – электрохимическое оксидирование металлов при одновременном воздействии на поверхность электрическими разрядами: искровыми и дуговыми.

Ранее нами обоснованы условия формирования на вентильных металлах (титан, алюминий, ниобий и сплавы на их основе) анодных ПЭО-слоев, включающих в состав, наряду с оксидами обрабатываемого металла,  $ZrO_2$  [1, 2]. Имеющиеся на сегодня данные [2, 3] позволяют предположить, что для получения поверхностных ПЭО-структур с фосфатами циркония могут быть применены электролиты с полифосфатными комплексами циркония.

Оксидные слои на титане формировали гальваностатически ( $i_{\phi} = 0,08 \text{ А/см}^2$ ,  $t = 10$  минут) в электролитах с  $Na_6P_6O_{18}$  и  $Zr(SO_4)_2$ , задавая нужное расчетное значение мольного отношения  $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Zr^{4+}]$ .

В таблицах 1 и 2 приведены данные по влиянию величины мольного отношения  $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Zr^{4+}]$  в электролите на толщину, фазовый состав, элементный состав внешней части сформированных ПЭО-слоев.

Таблица 1. Влияние величины мольного отношения  $n$  на толщину и элементный состав слоев

n	рН	h, мкм	Элементный состав, мас%				
			Ti	Zr	P	Na	O
-	5	16	37,2	-	15,4	0,3	52,8
3	6	15	26,8	7,6	14,5	0,2	42,2
0,75	2	24	20,4	20,7	12,3	0,3	41,6

Таблица 2. Влияние отжига на фазовый состав слоев

n	Фазовый состав		
	исходный	500 <sup>0</sup> С	800 <sup>0</sup> С
-	р/а	TiO <sub>2</sub> (а, р)	TiO <sub>2</sub> (а,р)+TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ti <sub>4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>23</sub>
10	р/а	TiO <sub>2</sub> (а)	TiO <sub>2</sub> (а,р)+Ti <sub>4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>23</sub> + +Ti <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
3	р/а	TiO <sub>2</sub> (а)	TiO <sub>2</sub> (а,р) + Ti <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
0,5	TiO <sub>2</sub> (р)+ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ti <sub>2</sub> ZrO <sub>6</sub>	TiO <sub>2</sub> (а,р)+ZrO <sub>2</sub> (к) + ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +TiPO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> (а,р) + ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ti <sub>2</sub> ZrO <sub>6</sub> + NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

Примечание: а - анатаз, р - рутил, к - кубическая.

Таким образом, используя электролиты с полифосфатными комплексами Zr(IV) методом ПЭО на титане можно формировать цирконийсодержащие поверхностные слои. Количество циркония в пленках удастся регулировать величиной  $n = [\text{полифосфат}]/[\text{Zr}^{4+}]$  в объеме электролита. Наиболее плотные слои формируются при  $n = 1-1,5$ . Отжиг на воздухе приводит к кристаллизации в слоях, в зависимости от величины  $n$  в электролите и температуры отжига, ряда фосфатов циркония, титана, двойных фосфатов, в том числе при  $n=0,5$  пиррофосфата циркония ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Работа выполнена в рамках грантов Президента России № 31.300.21.0369-МК для молодых ученых и гранта ДВО РАН № 04-1-04-011.

Литература:

- 1 Яровая Т.П., Гордиенко П.С., Руднев В.С., Недозоров П.М., Завидная А.Г. Электрохимический синтез на поверхности вентильных металлов тонких пленок, содержащих оксиды переходных металлов // Электрохимия. 1994. Т.30. № 11. С.1395-1396.
- 2 Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 233 с.
- 3 Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L., Tyrina L.M., Nedozorov P.M., Gordienko P.S. Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coating on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes // J. Electroanal. Chem. 2001. V.497. № 1-2. P.150-158.

**STUDYING OF COPPER-CONTAINING CATALYST'S ACTIVITY IN LACTIC ACID HYDROGENATION**

**Simonov M.N., Simakova I.L., Demeshkina M.P., Minyukova T.P., Khassin A.A., Yurieva T.M.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: smike@ngs.ru

**ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ**

**Симонов М.Н., Симакова И.Л., Демешкина М.П., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: smike@ngs.ru

Пропиленгликоль находит широкое применение в составе антифризов, антиобледенителей, детергентов, а также в производстве ряда пищевых, лекарственных и косметических продуктов. В настоящее время синтез пропиленгликоля базируется на использовании трудновозобновляемых и дорогостоящих нефтересурсов.

Альтернативным экологически безопасным способом получения пропиленгликоля может быть каталитическое гидрирование молочной кислоты в присутствии Ni, Re, Ru катализаторов, требующее, однако, весьма жестких условий проведения ( $P_{H_2}=50-200$  атм) [1-3]. В качестве наиболее перспективной каталитической системы авторы предлагают медьсодержащие системы [4].

Целью данной работы является изучение реакции гидрирования молочной кислоты в пропиленгликоль при низких давлениях водорода в присутствии медьсодержащих катализаторов.

В настоящей работе представлены результаты изучения каталитических свойств меди, полученной путем восстановительной активации водородом соединений различного состава: хромита меди  $CuCr_2O_4$ , оксида медь-цинка  $Cu_{0,08}Zn_{0,92}O$ , медно-цинкового гидроксосульфата  $(Cu_{0,3}Zn_{0,7})[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ , медного гидроксосульфата  $Cu_8(OH)_{12} \cdot (Si_4O_{10})_2 \cdot nH_2O$ .

Эксперименты проводили в стеклянном проточном реакторе на катализаторах с различным содержанием меди при атмосферном давлении водорода и температуре от 130 до 220°C. Обнаружено, что катализатор 8% Cu/ZnO не проявляет заметной активности в условиях реакции. Катализаторы хромит меди и медно-цинковый

гидроксосоликат проявляют весьма низкую каталитическую активность. Гидрирование молочной кислоты в присутствии 14% Cu/SiO<sub>2</sub> приводит к образованию целевого продукта реакции пропиленгликоля и ряду побочных продуктов – пропионовой кислоты, изопропанола, пропанола и молочного альдегида. Найдено, что варьирование содержания меди в катализаторе приводит к изменению скорости реакции и состава продуктов в реакционной смеси. Сравнение каталитической активности восстановленных гидроксосоликатов меди с различным содержанием меди представлено в таблице 1.

Табл. 1. Зависимость каталитической активности от содержания меди при 200 °С, 1 атм, концентрация молочной кислоты 13,6 вес. %

Содержание меди, вес. %	Степень превращения субстрата, %	Селективность в пропиленгликоль, %	Селективность в пропионовую кислоту, %
22	83	57	41
14,2	45	50	5
45,5	95	65	35
53,1	98	2	55

Изучение влияния температуры при одинаковых временах контакта показало, что выше 220 °С наблюдается интенсивное образование продуктов пиролиза молочной кислоты. Ниже 130 °С реакция не протекает с заметной скоростью.

Зависимость селективности образования продуктов реакции от времени контакта свидетельствует о том, что образование пропиленгликоля и пропионовой кислоты протекает по параллельным маршрутам.

Были найдены оптимальные условия получения пропиленгликоля, при которых конверсия молочной кислоты составляет 95 %, селективность образования пропиленгликоля – 65 %. В аналогичных условиях на известных катализаторах с содержанием меди 10 % масс. конверсия молочной кислоты составляет 7 %, селективность образования пропиленгликоля 75 %.

Литература:

- 1 Schmidt, US Patent 2,322,098 (1943)
- 2 Antons, US Patent 5,731,479 (1998)
- 3 Kitson et al., US Patent 4,777,303 (1988)
- 4 Cortright et all, US Patent 6,455,742 (2002)

## CONVERSION OF C<sub>1</sub> SUBSTRATES CATALYZED BY GRADIENT-POROUS MEMBRANES

**Tsodikov M.V., Teplyakov V.V., Magsumov M.I., Bukhtenko O.V., Zhdanova T.N., Kozlovskii R.A.<sup>1</sup>, Moiseev I.I.<sup>2</sup>**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>D.I. Mendeleev Russian Chemicotechnological University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: tsodikov@ips.ac.ru

## ПРЕВРАЩЕНИЯ C<sub>1</sub> СУБСТРАТОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ГРАДИЕНТНО-ПОРИСТЫМИ МЕМБРАННЫМИ СИСТЕМАМИ

**Цодиков М.В., Тепляков В.В., Магсумов М.И., Бухтенко О.В., Жданова Т.Н., Козловский Р.А.<sup>1</sup>, Моисеев И.И.<sup>2</sup>**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: tsodikov@ips.ac.ru

В последнее время большое внимание уделяется изучению протекания гетерогенно-каталитических реакций с использованием пористых мембран. К новому направлению в этой области можно отнести разработки, направленные на создание каталитических пористых мембран как "ансамбля" микрореакторов, сочетающих в себе каталитическую активность и селективный перенос газообразных продуктов.

В качестве носителей использовали керамические и металлокерамические пористые мембраны марки «Trumem» и «БУМ» с размером пор 0,12 и 3 мкм, соответственно, во внутреннем объеме каналов которых с использованием алкоксо методов были сформированы металлооксидные каталитические системы [1,2]. Реакции проводили на проточной мембранно-каталитической установке в мембранном и проточном режиме фильтрации реакционных газов.

С использованием алкоксо синтезов разработаны новые подходы к формированию высокодисперсных каталитических систем внутри мембранных каналов и тонких мезопористых покрытий на их геометрической поверхности. В качестве катализатора дегидрирования метанола внутри каналов металлокерамической мембраны марки «Trumem» были синтезированы высокодисперсные кластеры Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xZnO оксида. В качестве мезопористой мембраны методом spin-coating на геометрической поверхности металлокерамической мембраны был сформирован тонкий слой P<sub>x</sub>Ti<sub>1-0,5x</sub>O<sub>2</sub> оксида, обладающего однородной пористой структурой и размером пор <2 нм)



(рис.1). Дегидрирование метанола проводили в мембранно-каталитической ячейке, предназначенной также для определения проницаемости газов.

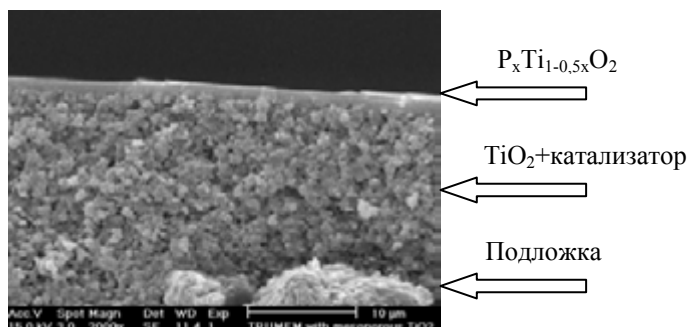


Рис. 1

Проницаемость газов:  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{CO}_2$ , воздух,  $\text{CH}_4$  в 3-8 раз ниже при потоке в сторону селективного мезопористого слоя, чем в обратном направлении, что указывает на асимметричный эффект переноса газообразных субстратов в гибридной мембране, рассматриваемой как градиентно-пористая система с порами в диапазоне 2-3000 нм.. Температурная зависимость проницаемости позволяет заключить, что в первом случае доминирует поверхностная и активированная диффузия газов, а во втором – свободно-молекулярное течение.

Скорость дегидрирования метанола в формальдегид и водород напрямую коррелирует с селективными свойствами направленного газопереноса. Производительность по выходу водорода при подаче паров метанола в сторону селективного слоя, практически, на пол порядка выше, чем при подаче субстрата в обратном направлении. Такие системы можно рассматривать в качестве мембранно-каталитического "диода".

Керамическая мембрана, внутренний объем каналов которой модифицирован каталитической системой  $\text{La-Ce/MgO}$  проявляет повышенную активность и селективность в образовании синтез газа в реакции окисления метана кислородом воздуха при пониженных температурах 550-650 °С. При конверсии метана 35 % селективность в образовании синтез газа достигает 99 %. Процесс характеризуется переменной селективностью с автокаталитическим саморегулированием. На 1-ой стадии образуется синтез газ, обогащенный  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO} \sim 4$ ) в результате протекания двух реакций:

$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$  (1) и  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$  (2). В длительном опыте найдено, что после 500 мин протекания реакции на поверхности катализатора накапливается критическое содержание кокса ( $\sim 1\%$  по отношению к массе катализатора), после чего доминирует реакция кислорода с поверхностным углеродом:  $2\text{C} + \text{O}_2$  (воздуха)  $\rightarrow 2\text{CO}$  (3), в результате которой возрастает выход монооксида углерода. Анализ

## ОР-I-41

макрокинетических параметров указывает, что реакция (3), скорее всего, протекает с промежуточным образованием  $\text{CO}_2$ , который с высокой скоростью взаимодействует с углеродом поверхности, с образованием монооксида углерода:  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow [\text{CO}_2]$  (3а);  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$  (3б). В результате, углеродные отложения практически полностью перерабатываются в монооксид углерода в течение последующих 1300 мин проведения опыта, после чего вновь наблюдается рост выхода водорода.

Найдено, что в каталитических каналах керамической мембраны интенсивно протекает углекислотный риформинг метана с образованием синтез газа также при пониженных температурах 550-650 $^{\circ}\text{C}$ :  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  (4) (рис. 2).

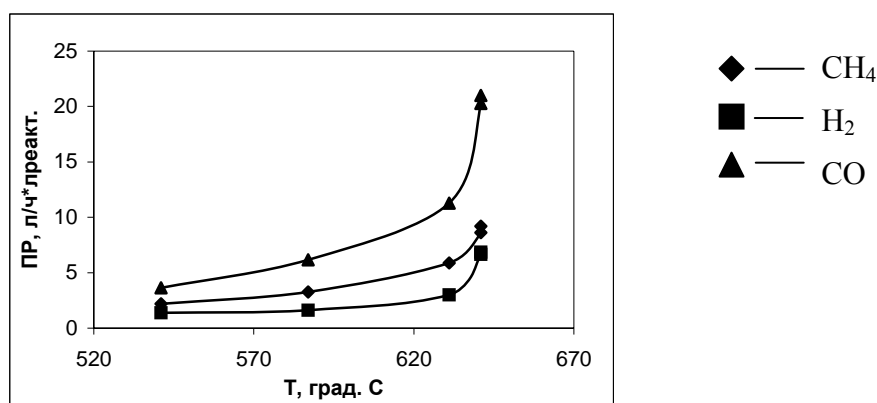


Рис. 2. Зависимость производительности углекислотного риформинга метана от температуры  
( $T = 650^{\circ}\text{C}$ ; Расход -  $12 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ )

Металлокерамическая мембрана, содержащая  $\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{1.97}\text{O}_{2\pm\delta}$  систему со структурой анатаза, обеспечивает высокоскоростное исчерпывающее окисление  $\text{CO}$ , содержащегося в воздухе до 1% об., за 1 миллисекунду при температурах до 300  $^{\circ}\text{C}$ , когда газовый поток находится еще в режиме вязкостного течения. Скорость окисления  $\text{CO}$  существенно возрастает с уменьшением размера пор каналов и увеличением степени заполнения каналов мембран катализатором. К особенностям закономерностей протекания реакции в каталитических микроканалах мембраны относится то, что с увеличением количества катализатора возрастают сразу два основополагающих кинетических параметра: эффективная константа скорости реакции и кажущаяся энергия активации, указывая на компенсационный тип гетерогенно-каталитических реакций, достаточно редко проявляемый в гетерогенном катализе.

Работа поддержана NWO (проект 047.015.009) и Программой Президиума РАН.

Литература:

- 1 Л.И.Трусов, Патент США №5, 364, 586 от 15 ноября 1994г.
- 2 И.П.Боровинская, А.Г.Мержанов, В.И.Уваров. Патент РФ №2175904 от 25.02.2000.

**PROTON TRANSFER REACTIONS  
IN TRANSITION METAL HYDRIDE CHEMISTRY**

**Belkova N.V., Epstein L.M., Lledos A.<sup>1</sup>, Peruzzini M.<sup>2</sup>, Poli R.<sup>3</sup>, Shubina E.S.**

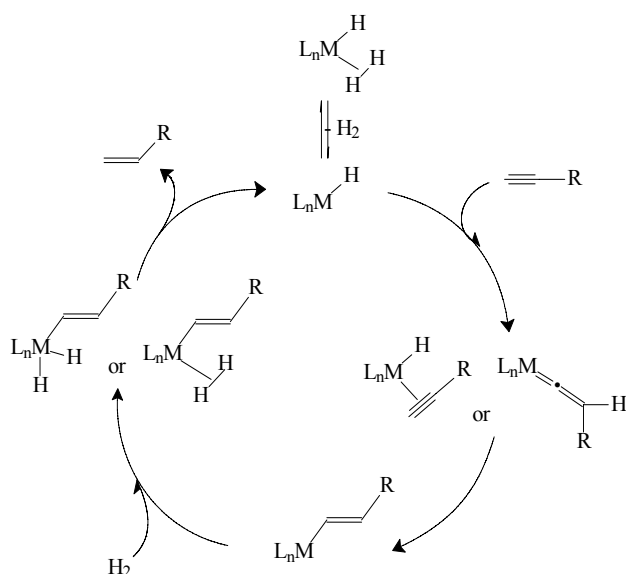
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia  
<sup>1</sup>Unitat de Química Física, Edifici C.n, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

<sup>2</sup>Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM-CNR), Via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino, Italy

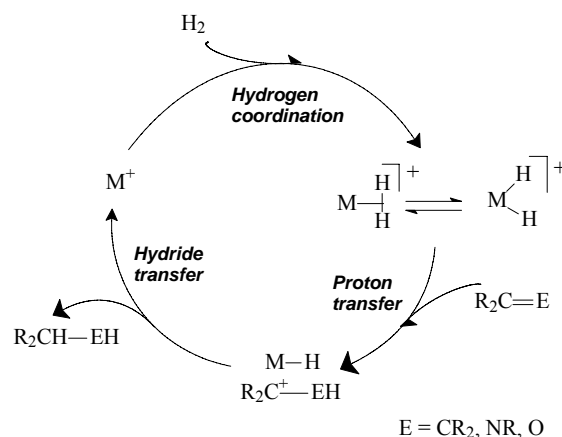
<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC CNRS), 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France  
E-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Since their discovery, molecular dihydrogen complexes have generated considerable interest not only because of their fundamental importance but mainly because of their (possible) catalytic activity. In catalytic processes there are some cases in which H<sub>2</sub> serves to create a free coordination site, but cases where its presence is of mandatory importance for the stabilization of catalytic precursors and/or intermediates are much more numerous (Scheme 1). Heterolytic splitting of H<sub>2</sub> is an important step in the activation of dihydrogen in the course of ionic hydrogenation, which involves the sequential transfer of H<sup>+</sup> and H<sup>-</sup> to substrates (Scheme 2). [1]

Scheme 1.



Scheme 2.



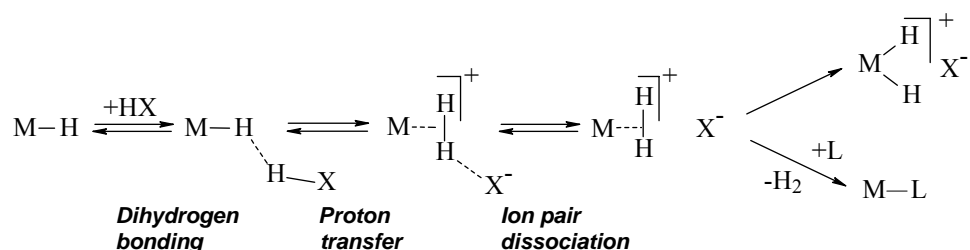
Many  $\eta^2$ -H<sub>2</sub> metal complexes can be generated as either stable species or elusive intermediates, in the course of both hydrogenation and dehydrogenation processes. Indeed,

## OP-II-1

the  $\eta^2$ -H<sub>2</sub> ligand does not necessarily need the intervention of molecular hydrogen to be formed as it may also be obtained from a terminal hydride by treatment with various proton donors, including many solvents of common use in organometallic synthesis and homogeneous catalysis (e. g. alcohols) [2]. The formation of  $\eta^2$ -H<sub>2</sub> complexes in homogeneous processes is therefore a facile route and should always be considered in the mechanistic elaboration of any reaction involving either H<sub>2</sub> and a metal complex or a metalhydride and a Brønsted acid.

Thus, the proton-transfer processes to and from transition metal centers and hydride ligand sites have received a great deal of attention over the last two decades. It is now well established that the proton transfer occurs via intermediates, for which characteristic spectroscopic signatures have been established, that contain hydrogen bonds between the proton donor and the proton acceptor (the metal center or a hydride ligand). [3] The term “non-classical hydrogen bonding” has been coined to address these interactions, while H-bonding specifically involving a hydride ligand has also been termed “dihydrogen bonding”. [4]

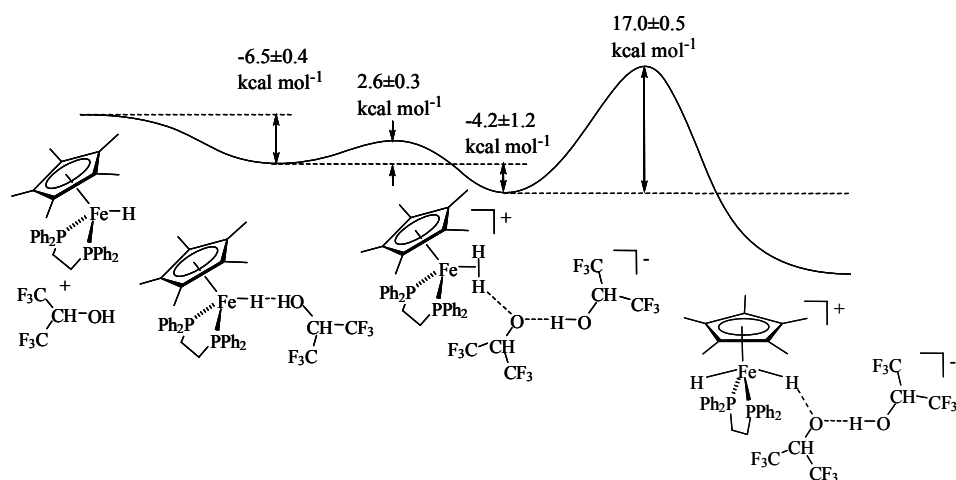
**Scheme 3.**



The relationship between the transition metal hydride structure and the mechanism of the proton transfer reaction, its thermodynamics and kinetics has been of interest to us in recent years. The recent results obtained for the protonation of  $PP_3MH_n$  ( $PP_3 = P(CH_2CH_2PPh_2)_3$ ;  $n = 2$   $M = Fe, Ru, Os$ ; [5]  $n = 1$   $M = Co$ ) and  $Cp^*MH_n(dppe)$  ( $M = Fe, n = 1$ ; [5]  $M = Mo, n = 3$ ) will be discussed in this presentation. The combination of spectroscopic (IR, UV, NMR) studies at 190-290 K with DFT calculations disclosed the static and dynamic features of these hydrogen bonds. The nature, properties and guiding role of hydrogen bonded complexes in the proton transfer processes were elucidated. Proton transfer kinetics and thermodynamics were studied. Peculiarities were found in the relationship between the strength of hydrogen bonds and ease of proton transfer to unconventional basic sites. These studies led to the

elucidation of the mechanism (Scheme 3) and energy profile (see an example in Figure 1) of proton transfer to and from transition metal hydride complexes via hydrogen bonded intermediates. The important role of hydrogen bonded ion pairs  $[M(\eta^2-H_2)]^+ \dots X^-$  in the stabilization of dihydrogen complexes was shown. The influence of media properties on the kinetics and thermodynamics of the proton transfer was studied. Two possible pathways for further transformation of  $(\eta^2-H_2)$  hydrides: isomerization into classical polyhydride and  $H_2$  substitution by another ligand, such as  $X^-$ , CO,  $N_2$  etc – will be discussed.

**Figure 1.** Experimental energy profile ( $\Delta H$ ) for the reaction of  $Cp^*FeH(dppe)$  with HFIP.



We are grateful to the HYDROCHEM program (Project RTN n° HPRN-CT-2002-00176), Division of Chemistry and Material Science of RAS and RFBR (05-03-32415, 05-03-22001) and CNR-RAS bilateral agreement for the support of this work

#### References:

- 1 Recent Advances in Hydride Chemistry (Eds.: M. Peruzzini, R. Poli), Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- 2 Reversible protonation of  $cis-[FeH_2(dppe)_2]$  by alcohols to yield  $trans-[FeH(H_2)(dppe)_2]^+$  was first reported by M.V. Baker, L. D. Field, D. J. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 546.
- 3 L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 165.
- 4 N. V. Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 624.
- 5 E.I. Gutsul, N.V. Belkova, M.S. Sverdlov, L.M. Epstein, E.S. Shubina, V.I. Bakhmutov, T.N. Gribova, R.M. Minyaev, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2219.
- 6 N. V. Belkova, E. Collange, P. Dub, L. M. Epstein, D. A. Lemenovskii, A. Lledós, O. Maresca, F. Maseras, R. Poli, P. O. Revin, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov. *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 873.

**CRITICAL PHENOMENA IN THE DYNAMICS OF THE HOMOGENEOUS CATALYTIC PROCESSES**

**Gorodsky S.N., Bruk L.G., Temkin O.N.**

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia  
E-mail: Gorodsky@yandex.ru

**КРИТИЧЕСКИЕ ФЕНОМЕНЫ В ДИНАМИКЕ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Городский С.Н., Брук Л.Г., Темкин О.Н.**

Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,  
Москва  
E-mail: Gorodsky@yandex.ru

By the study of homogeneous and heterogeneous catalytic reaction kinetics in increasing frequency nontrivial dynamic behaviour of reacting systems (the critical phenomena) is observed - occurrence of intermediates, products and reactions rates self-oscillations, multiple steady states, hysteresis, chaotic behaviour [1, 2]. Reactions, in which the critical phenomena are found out (mostly oscillations of concentrations) in homogeneous isothermal conditions, in general concern to organic substrates oxidation processes by strong oxidants (KBrO<sub>3</sub>, KIO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), catalyzed by metals ions of variable valency (Ce (IV)/Ce (III), Mn (III)/Mn (II), Fe (III)/Fe (II), Co (III)/Co (II) and others), and to inorganic reactions with participation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1]. Self-oscillations are discovered also in typical reaction of benzaldehyde liquid-phase oxidation by oxygen at the presence of Co (II) complexes [3].

Participants of our team discovered the critical phenomena in typical reactions of the organometallic catalysis by metals complexes in which no substrates destruction, but synthesis of complex molecules occurs. So, in acetylene carbalkoxylation reaction in the system PdBr<sub>2</sub> – KBr – HBr – butanol-1 – dimethylsulphoxide proceed the reactions:



with periodic change of carbon monoxide and acetylene absorption rate, values of platinum electrode electric potential ( $E_{\text{Pt}}$ ), pH and color of a reaction solution [4]. By the study of various alkynes oxidative carbonylation reaction in the system PdI<sub>2</sub> - KI - MeOH on reaction (3)



oscillations of  $E_{Pt}$  and pH have been found out [5-7]. The multiple steady states phenomenon in reaction of maleic anhydride synthesis from acetylene and CO was discovered [8].

The analysis of the information concerning reaction mechanism with the critical phenomena and experience of such processes studying [5-7] allow us to formulate the features of homogeneous catalytic reactions mechanisms which can become the reason of nontrivial dynamic behaviour:

1) Presence of nonlinear stages in the process mechanism (reaction between intermediates, presence of one or more catalysts);

2) Participation of active particles formation and destruction stages, i.e. chain mechanisms of the catalytic process;

Presence in the mechanism schema the positive (autocatalysis) and negative (autoinhibition) feedbacks.

The study of reaction (3) in solutions of Pd (II) iodide complexes allow us to suppose an autocatalysis by hydride particles HPdI, the presence of active particles formation and destruction stages, and features of the chain multiroute process display.

We are thinking, that mechanisms of many processes in organometallic catalysis allow to expect occurrence of self-oscillations and other critical phenomena. The searching of such phenomena is important for development of the catalytic reactions mechanisms theory, and their presence is the powerful tool of hypotheses discrimination [7].

Work is executed at financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Projects №№ 00-03-32037 and № 05-03-33151)

#### Литература:

- [1] R. J. Field, M. Burger, *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, Wiley, New York, 1985.
- [2] M. M Slin'ko, N. Jaeger, *Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems*, Elsevier, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 86, 1 – 408.
- [3] M. G. Roelofs, E. Wasserman, J. H. Jensen, A. E. Nader, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 4207 – 4217.
- [4] G. M. Shul'akovskiy, O. N. Temkin, N. V. Bykanova, A. N. Nyrkova, in book: *Chemical kinetics in catalysis: Kinetic models of liquid-phase reactions*, Chernogolovka: IPC, 1985, 112.
- [5] A.V. Malashkevich , L.G. Bruk, O.N. Temkin, *J. Phys. Chem., A*, 1997, 101, 51, 9825 - 9827.
- [6] S. N. Gorodskii, A. N. Zakharov. A. V. Kulik, Bruk, O. N. Temkin, *Kinetics and Catalysis*, 2001, 42, 2, 280 – 291.
- [7] S. N. Gorodskii, E. S. Kalenova, L. G. Bruk, O. N. Temkin, *Russ. Chem. Bull.*, 2003, 52, 7, 1534 - 1543.
- [8] L. G. Bruk, I. V. Oshanina, A. S. Zakieva, A. P. Kozlova, O. N. Temkin, *Kinetics and Catalysis*, 1998, 39, 2, 183 – 186.

## RARE EARTH ELEMENTS IN THE PROCESSES OF ORGANIC SYNTHESIS

Kuzmina R.I., Afonin A.V.Saratov State University, Saratov, Russia  
E-mail: kuzminaraisa@mail.ruРЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОРГАНИЧЕСКОГО  
СИНТЕЗАКузьмина Р.И., Афонин А.В.Саратовский государственный университет, Саратов  
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

В последние годы большое внимание уделяется подробному изучению возможности применения в катализе редкоземельных элементов (РЗЭ). В результате изучения механизма каталитических реакции установлена активность РЗЭ в процессах нефтехимии и органического синтеза [1-3].

Каталитическая активность редкоземельных элементов обусловлена их переменной валентностью, что роднит их с переходными металлами периодической системы Менделеева Д.И., проявляющими высокие каталитические свойства в реакциях разного типа.

С целью изучения влияния РЗЭ на свойства алюмоплатинового катализатора и разработки высокоактивного катализатора риформинга с малым содержанием платины исследована серия катализаторов с содержанием платины 0,25 мас. %, включающих самарий, европий, гадолиний, иттербий или иттрий в количестве 0,1-0,4 мас. %.

Изучение каталитических свойств алюмоплатиновых катализаторов, модифицированных РЗМ, показывает, что в ряду Gd > Y > Eu > Sm > Yb наибольшей активностью обладают катализаторы, модифицированные гадолинием (табл.).

Влияние РЗЭ на каталитические свойства алюмоплатинового катализатора при 500°C

РЗЭ	Состав продуктов реакции, мас. %				
	$\Sigma C_1-C_5$	изо- $C_6-H_{14}$	МЦП	$C_6H_6$	$\frac{C_6H_6}{\Sigma C_1C_5}$
Sm	10,1	20,1	17,5	5,5	0,5
Eu	12,2	20,3	19,9	10,6	0,9
Yb	9,8	17,7	21,6	3,6	0,4
Gd	22,0	28,7	8,1	30,4	1,4
Y	20,0	28,1	10,1	15,2	0,7

Модифицирование алюмоплатинового катализатора РЗЭ приводит к подавлению кислотной функции носителя, что сопровождается снижением роли реакции  $C_5$ -дегидроциклизации и отражается на перераспределении направлений ароматизации н-



гексана в пользу образования бензола в результате последовательного дегидрирования. В ряду РЗЭ с увеличением атомного номера уменьшаются размеры атома и иона.

Уменьшение атомного радиуса влечёт за собой понижение основности оксидов РЗЭ. И хотя химические свойства всех лантанидов в состоянии окисления  $3^+$  почти одинаковы, наблюдаются все же количественные различия, которые имеют систематический характер при переходе от лантана к лютецию. По величине своего ионного радиуса иттрий занимает место между диспрозием и гольмием, что обуславливает его сходство с РЗЭ, атомный радиус Y на  $0,002 \text{ \AA}$  меньше, чем радиус Gd, атомный радиус которого на  $0,138 \text{ \AA}$  меньше атомного радиуса иттербия. Основность оксида гадолиния больше, чем оксида иттербия, что проявляется в различном влиянии этих оксидов на кислотные свойства носителя. Для подтверждения данного предположения методом ИК-спектроскопии изучены активные центры катализаторов, модифицированных гадолинием и иттербием, занимающих соответственно первое и последнее место в установленном ряду активности модифицированных алюмоплатиновых катализаторов ароматизации н-гексана. После взаимодействия с молекулами пиридина в ИК-спектрах оксида алюминия появился ряд полос с частотами  $1630$ ,  $1580$ ,  $1490$  и  $1440 \text{ см}^{-1}$ . Полосы  $1630 \text{ см}^{-1}$  и  $1490 \text{ см}^{-1}$ , в соответствии с литературными данными [4], отнесены к молекулам пиридина, координированным льюисовским кислотным центром поверхности оксида алюминия. Полосы  $1580$  и  $1440 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям физически адсорбированных молекул пиридина. При использовании в качестве модифицирующей добавки иттербия существенно изменяется относительная сила поверхностных активных центров. Хотя после адсорбции пиридина в ИК-спектрах каталитической системы и наблюдаются полосы  $1630 \text{ см}^{-1}$  (льюисовские кислотные центры),  $1440 \text{ см}^{-1}$  (физически адсорбированные молекулы пиридина), но интенсивность данных полос значительно меньше, чем в исходном оксиде алюминия, что указывает на существенное уменьшение кислотности поверхности в результате модифицирования носителя иттербием. Почти полное отсутствие кислотных центров происходит на поверхности оксида алюминия, модифицированного гадолинием. Этот вывод следует из анализа ИК-спектров пиридина, адсорбированного на данной системе. После легкого вакуумирования наблюдается полное удаление полос, характерных для избыточных паров пиридина и физически адсорбированных его форм. В ИК-спектре также не наблюдается полос, характеризующих образование иона пиридиния на брэнстедовских центрах, а полоса поглощения  $1630 \text{ см}^{-1}$ , которую следует отнести к координированным на льюисовских кислотных центрах молекулам пиридина, очень слабая. Полученные данные свидетельствуют о различном влиянии РЗЭ на кислотную функцию носителя, что проявляется в различии каталитических свойств модифицированных алюмоплатиновых катализаторов.

### ОР-II-3

Подтверждением влияния РЗЭ на кислотные свойства носителя является также установленная величина наблюдаемой энергии активации н-гексана на алюмоплатиногадолиниевом катализаторе, совпадающая с  $E_{\text{набл}}$  на "защелоченном" алюмоплатиновом катализаторе, для которого характерен консеквативный механизм ароматизации н-парафинов.

Особенности соединений РЗЭ связаны с формированием связей ион редкоземельного элемента-лиганд, характер которых определяется влиянием электронной плотности незаполненной 4f-оболочки валентной орбитали.

Активность и селективность каталитических систем можно регулировать путем изменения лигандного состава или введением донорных добавок, что влияет на комплексообразующие свойства системы.

Редкоземельные элементы – комплексообразователи средней силы, способные проявлять высокие координационные числа. Отсутствие строгой избирательности к донорным атомам лигандов обуславливает разнообразие комплексов РЗЭ. Координационное число в комплексах РЗЭ в подавляющем большинстве случаев превышает шесть, что позволяет применять их в жидкофазном окислении органических веществ.

Установлено промотирующее действие диоксида церия на платиновый катализатор газофазного окисления уксусного альдегида в уксусную кислоту.

В промышленности данный процесс осуществляется с целью одновременного получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида. В присутствии смешенного катализатора ацетатов меди и кобальта выход уксусного ангидрида (УА) составляет 56%.

С целью изучения влияния РЗЭ проводили окисление ацетальдегида при атмосферном давлении, температуре 50°C в проточной установке барботажного типа. Катализатор имеет следующий состав, моль/л: ацетат меди- $16,5 \cdot 10^{-3}$ ; ацетат кобальта –  $5,54 \cdot 10^{-3}$ ; ацетат РЗЭ –  $1,13 \cdot 10^{-3}$ . Исследовано влияние иттрия, лантана, церия, празеодима и гадолия.

Активность катализатора оценивалась по селективности образования уксусного ангидрида.

Установлено различное влияние редкоземельных элементов на направления реакции окисления ацетальдегида в сторону образования УА.

Различия активности ацетатов РЗЭ в окислении ацетальдегида связано с устойчивостью комплексов в уксуснокислом растворе. Устойчивость ацетатных комплексов празеодима и гадолия в растворе не способствует ускорению окислительной реакции, тогда как менее устойчивые ацетаты иттрия, лантана, церия увеличивают активность катализатора в направлении образования УА.

Промотирующий эффект в реакции окисления ацетальдегида связан с тем что в реакционной смеси возможно образование и распад малоустойчивых комплексных соединений РЗЭ как с ацетальдегидом, так и с кислородом воздуха, обеспечивающих

более мягкий путь переноса кислорода на стадии получения первичного молекулярного продукта реакции – надуксусной кислоты (НУК). Взаимодействие НУК с ацетальдегидом приводит к направленному синтезу конечных молекулярных продуктов, а именно, уксусного ангидрида.

Наиболее высокая и стабильная селективность образования УА наблюдалась в присутствии ацетата иттрия.

Результаты исследования по изучению влияния концентрации ацетата иттрия на активность катализатора в направлении образования УА показывают, что оптимальные пределы варьирования концентрации находятся в пределах  $1,13 - 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации иттрия до  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л понижает селективность процесса по УА. При полной замене ацетата кобальта на ацетат иттрия окисления не происходит.

Таким образом, проведено систематическое исследование влияния редкоземельных элементов (самарий, европий, гадолиний, иттербий, иттрий) на скорость отдельных направлений превращения н-гексана и окисления ацетальдегида.

Установлен ряд активности и селективности модифицирующих элементов по направлению реакции ароматизации, в ряду  $Gd > Y > Eu > Sm > Yb$  наибольшей активностью обладают катализаторы, модифицированные гадолинием.

Определен оптимальный состав алюмоплатиногадолиниевой каталитической системы для проведения процесса ароматизации н-гексана.

На основе результатов исследований физико-химических и каталитических свойств катализаторов высказаны предположения о механизме влияния модифицирующих добавок на активность и селективность изученных катализаторов. Модифицирование алюмоплатинового катализатора редкоземельными элементами подавляет кислотные центры носителя, ответственные за изомеризацию углеводородов, в результате чего ароматизация н-парафинов идет путем их последовательного дегидрирования.

Кроме того, проведенное исследование по влиянию добавок ацетата РЗЭ на окисление ацетальдегида показывает, что наибольшая селективность образования УА достигается при введении ацетата иттрия в количестве  $1,13 - 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в промышленную систему, содержащую ацетаты кобальта и меди. Выход уксусного альдегида при этом составляет 70 мас. %, увеличиваясь на 20-25 % по сравнению с промышленным катализатором.

#### Литература:

- 1 Каталитический риформинг углеводородов/ Под. ред. проф. Р.И. Кузьминой.- Саратов: Изд-во СЮИ МВД России, 2002. - 252 с.
- 2 Толстопятова А.А. Каталитические свойства окислов редкоземельных элементов / В сб. Редкоземельные элементы. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 113 с.
- 3 Козлов Н.С., Черчес Х.А., Майорова М.В. Каталитические свойства соединений редкоземельных металлов. – Минск: Наука и техника, 1977. – С. 3.
- 4 Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. - 328 с.

**THE INVESTIGATION OF AUTOCATALYTIC MECHANISM OF THE FORMOSE REACTION**

**Simonov A.N., Matvienko L.G., Pestunova O.P., Parmon V.N.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: san@catalysis.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ БУТЛЕРОВА**

**Симонов А.Н., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: san@catalysis.ru

Полимеризация формальдегида в моносахариды в водной щелочной среде была открыта еще в 1861 году и известна как формозная реакция Бутлерова. В настоящее время общепринято, что образование моносахаридов из формальдегида по этой реакции является автокаталитическим, т.к. инициируется любым углеводом. Самые активные катализаторы рассматриваемого процесса – гидроксиды щелочно-земельных металлов. Несмотря на то, что реакция Бутлерова известна почти 150 лет, детальный механизм олигомеризации формальдегида и причина автокаталитического характера процесса до сих пор остаются не вполне ясными. Автокаталитический характер реакции Бутлерова и одновременное протекание в формозной системе нескольких побочных реакций делают процесс синтеза углеводов из формальдегида в статических условиях неуправляемым.

С целью более глубокого понимания механизма инициирования и протекания реакции Бутлерова нами исследованы влияние природы инициатора (альдоз и кетоз от  $C_2$  до  $C_6$ ), времени контакта и начальной концентрации субстрата на протекание процесса как в проточно-циркуляционном, так и в статическом реакторах, а также некоторые закономерности образования эндиольных форм моносахаридов.

Установлено, что в проточных условиях реакцию Бутлерова инициируют все низшие углеводы ( $C_2$ ,  $C_3$ ), а из высших активной оказалась лишь  $C_6$ -кетоза сорбоза. При пошаговом уменьшении времени контакта смеси в реакторе в непрерывном эксперименте удалось зафиксировать 5 стационарных состояний с конверсией формальдегида от 80 до 20 %. Дальнейшее увеличение скорости протока приводило к остановке реакции. В стационарном состоянии независимо от начальных условий состав и соотношение наблюдаемых продуктов в пределах погрешности эксперимента были одинаковыми.

В статическом реакторе все испытанные углеводы инициировали олигомеризацию формальдегида. В отсутствие инициатора образования моносахаридов не происходило,

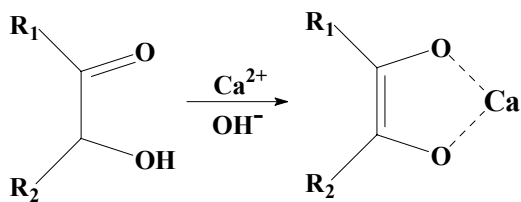


Рис. 1. Переход углеводов в эндиольную форму в присутствии гидроксида кальция

а расход формальдегида был обусловлен протеканием реакции Канниццаро. Иницирующая активность углеводов росла при понижении числа атомов углерода в цепи, причем кетозы более активны, чем альдозы. Предполагая, что иницирующая активность моносахаридов связана с их способностью переходить в щелочной среде в эндиольную форму, которая может образовывать комплексы с ионами кальция (рис. 1), мы исследовали кинетику перехода различных углеводов в эндиольную форму в присутствии гидроксида кальция спектрофотометрически. Обнаружена явная корреляция активности в иницировании реакции Бутлерова со скоростью перехода моносахаридов в эндиольную форму. Для подтверждения гипотезы о том, что иницирующая активность углеводов зависит именно от скорости образования эндиольной формы, мы синтезировали и выделили в твердом виде эндиольные комплексы глюкозы, фруктозы, рибозы, сорбозы и дендрокетозы. Иницирующая активность этих комплексов оказалась значительно выше иницирующей активности чистых углеводов.

В присутствии гидроксида кальция высшие моносахариды помимо образования эндиольных форм расщепляются на низшие углеводы C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. В свою очередь, последние в щелочной среде конденсируются с образованием нескольких отличных от исходных углеводов от C<sub>4</sub> до C<sub>6</sub>. Возможные попарные взаимодействия низших углеводов в присутствии гидроксида кальция были исследованы в отдельных экспериментах. Существенно, что состав продуктов, получаемый при взаимодействии

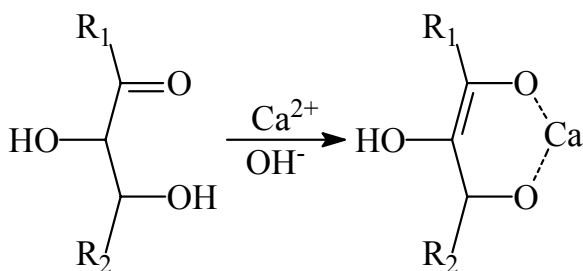


Рис.2. Образование шестичленного эндиольного комплекса

C<sub>2</sub>- и C<sub>3</sub>-углеводов, оказался схожим с составом продуктов реакции Бутлерова.

Проведенные нами исследования позволяют предположить, что в иницировании реакции Бутлерова моносахаридами ключевую роль играют процессы образования эндиольных

форм углеводов и их последующего ретроальдольного расщепления на низшие углеводы. Предложена также общая схема протекания реакции Бутлерова. Мы полагаем, что в ходе ретроальдольного расщепления углеводы образуют эндиольный комплекс не с пятичленным циклом, предложенным в ряде работ [1, 2], а с

## ОР-II-4

шестичленным (рис. 2). Именно данная форма моносахарида может подвергаться расщеплению [3, 4], в то время как образование пятичленного эндиольного комплекса способствует лишь протеканию изомеризации моносахаридов по реакции Лобри де Брюйна Альберда Ван Экенштейна. Данное предположение объясняет повышенную иницирующую активность кетоз по сравнению с альдозами. Для всех испытанных в качестве инициаторов альдо-моносахаридов образование шестичленного эндиольного комплекса затруднено стерически, в то время как для всех кето-углеводов более предпочтительно образование именно шестичленных эндиольных комплексов (рис. 3).

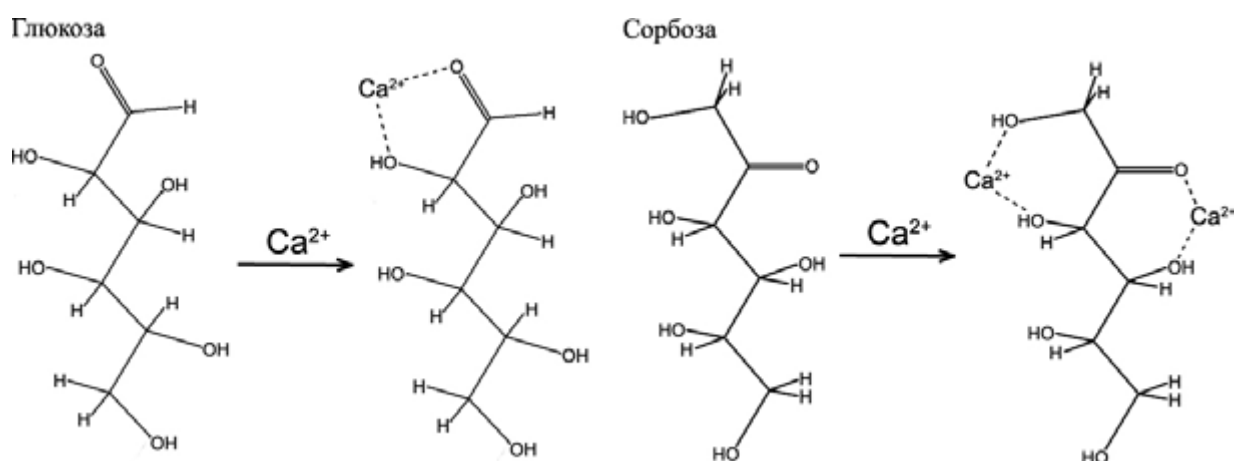


Рис. 3. Пространственные структуры глюкозы (альдоза) и сорбозы (кетоза) и возможные пути образования эндиольных комплексов для этих углеводов.

Все продукты деструкции углевода-инициатора способны вступать в процесс альдольной конденсации с формальдегидом. Так как все высшие углеводы  $C_5$ - $C_6$  могут образовывать устойчивые циклические полуацетальные формы, наиболее вероятно, что с формальдегидом взаимодействуют именно низшие углеводы. Помимо этого протекает конденсация низших углеводов друг с другом, в результате чего и образуется всё многообразие продуктов реакции Бутлерова.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 05-03-32862), Интеграционного проекта (№ 148), программы Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы» и гранта «Научные школы России» (№. 1484.2003.3).

### Литература:

- 1 Socha R.F., Weiss A.H., Sakharov M.M. // Journal of Catalysis. 1981. Т.67, С.207-217
- 2 Weiss A.H., Seleznev V.A., et al. // Journal of Catalysis. 1977. V.48. P.354-364
- 3 Quesnel Y., Toupet L., al // Tetrahedron: Asymmetry. 1999. V.10. P.1015-1018
- 4 Simpura I., Nevalainen V. // Tetrahedron. 2003 V.59. P.7535-7546

## STUDY OF THE MECHANISM OF CATALYTIC HYDROSILYLATION

**Skvortsov N.K., de Vekki D.A., Reznikov A.N., Uvarov V.M.**

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
E-mail: devekki@hotmail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

**Скворцов Н.К., де Векки Д.А., Резников А.Н., Уваров В.М.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург  
E-mail: devekki@hotmail.ru

Реакция каталитического гидросилилирования лежит в основе универсального препаративного и промышленного метода синтеза многих кремнийорганических соединений. Она заключается в присоединении кремнийгидридов к различным непредельным соединениям, содержащим связи C=C, C=O, C=N и т.п.

На сегодня предложено несколько схем механизма этой реакции. Схема Чока-Херрода<sup>[1]</sup> предполагает обратимую координацию алкена и окислительное присоединение Si-H к атому платины, а в качестве ключевой стадии – внедрение координированного алкена по связи металл-водород с последующим восстановительным элиминированием алкильного и силильного лигандов. Данная схема объясняет изотопный обмен между алкеном и Si-D, и изомеризацию алкена, являющуюся побочным процессом. В соответствии с другой схемой<sup>[2]</sup>, предложенной для объяснения побочного дегидрогенативного силилирования, предполагается, что внедрение происходит в связь металл-кремний, а затем следует элиминирование силильного и гидридного лигандов.

Существует и другая концепция активации связи Si-H<sup>[3]</sup>, базирующаяся на предположении о  $\eta^2$ -координации гидросилана без полного разрыва связей (трехцентровая связь) и нашедшая экспериментальное подтверждение, например, в данных РСА и ЯМР<sup>[4]</sup>.

В докладе обобщены имеющиеся литературные данные и результаты собственных исследований механизма реакции гидросилилирования, катализируемой комплексами платины, палладия и родия<sup>[5]</sup>.

## ОР-II-5

Для выяснения механизма каталитического гидросилилирования нами было исследовано взаимодействие координационных соединений как с гидросилилирующими агентами – гидросиланами и гидросилоксанами, так и с субстратами – кетонами, алкенами, винилсилоксанами. Использование хиральных сульфоксидсодержащих комплексов позволило применить метод дисперсии оптического вращения в совокупности со спектроскопией ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) для кинетического контроля за превращением катализаторов в реакционной среде.

В докладе проведен анализ систематических исследований кинетики гидросилилирования различных субстратов (олефинов, ацетиленов, диенов, винилсилоксанов, кетонов) в присутствии комплексов платины, родия, палладия и никеля. На основании анализа и с учетом литературных данных установлено, что в зависимости от природы металлокомплекса, лигандного окружения атома-комплексообразователя, степени окисления металла, природы самих субстратов и реагентов реализуются разные схемы механизма, влияющие на способ активации кремнийгидрида и непредельного соединения и приводящие к изменению скорости лимитирующей стадии каталитического процесса. В частности показано, что окислительное присоединение к комплексам платины(II) не является обязательной стадией катализа.

Показана возможность лигандного контроля активности и селективности действия катализаторов на основе плоско-квадратных комплексов  $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ ,  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ . Предложены «шкалы лигандов» позволяющие прогнозировать каталитические свойства комплексов исходя из  $\sigma$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных свойств лигандов в комплексах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 04-03-32632а, 06-03-32137а) и Президента РФ (№ МК-3204.2005.3).

### Литература:

- [1] Chalk A.J., Harrod J.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87, N. 1. P. 16.
- [2] Bergens S.H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114, N. 6. P. 2128; *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. N.Y.: John Willey & Sons Ltd. 1998. V. 2, Part 2. P. 1687.
- [3] Рейхсфельд В.О. и др. *Ж. общ. химии*. 1977. Т. 47, Вып. 9. С. 2093; Lewis L.N. *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112, N. 16. P. 5998; Чернышев Е.А. и др. *Изв. АН. Серия хим.* 1998. N 7. С. 1413.
- [4] Schubert U. *Adv. Organomet. Chem.* 1990. V. 30. P. 151; де Векки Д.А. и др. *Ж. общ. химии*. 2004. Т 74, Вып. 9. С.1426.
- [5] де Векки Д.А. и др. *Ж. общ. химии*. 2001. Т. 71. Вып. 12. С. 2017; де Векки Д.А., Скворцов Н.К. *Ж. общ. химии*. 2004. Т 74, Вып. 2. С. 224; Резников А.Н., Скворцов Н.К. *Ж. общ. химии*. 2004. Т.74, Вып.10. С.1639; де Векки Д.А., Скворцов Н.К. *Ж. общ. химии*. 2006. Т 76, Вып. 1.



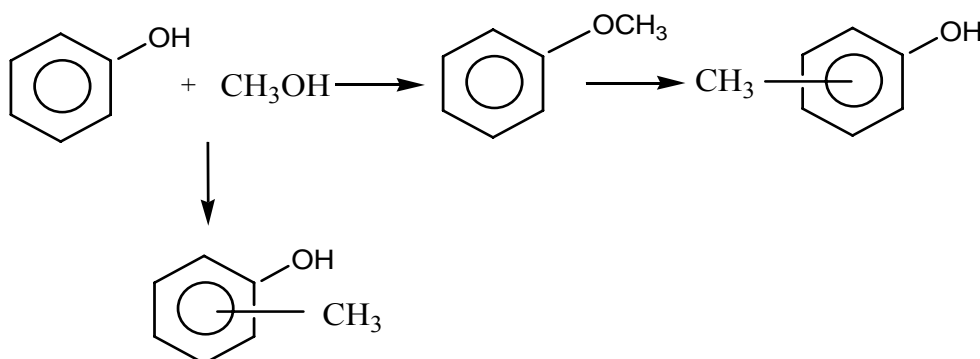
**MECHANISM OF PHENOL AND ANILINE ALKYLATION  
WITH METHANOL OVER MODIFIED ZSM-5 ZEOLITE**

**Torosyan G.H., Aleksanyan A.R., Isakov A.A.**

State Engineering University of Armenia, Yerevan, Armenia  
E-mail: gtorosyan@seua.am

Zeolites have been used for alkylation of many aromatic compounds. Alkylation of benzene with ethanol over zeolites gives ethylbenzene [1], alkylation of toluene with methanol is one of the methods used to produce xylene [2]. Phenol alkylation with methanol in the presence of zeolites gives the mixture of O- & C-alkylated products [3]. N & C-alkylation took place during the methylation of aniline with methanol [4].

In the present paper the alkylation of phenol & aniline with methanol has demonstrate. It was earlier supposed [5], that alkylation of phenol with methanol took place either or as O-alkylation with formation of methyl phenyl ether ( anisol), which further will be rearranged in cresol / Kursanov reaction in Russian chemical literature / at high temperature or had been have direct high-temperature alkylation / 250-300 °C/ in benzene ring of phenol.

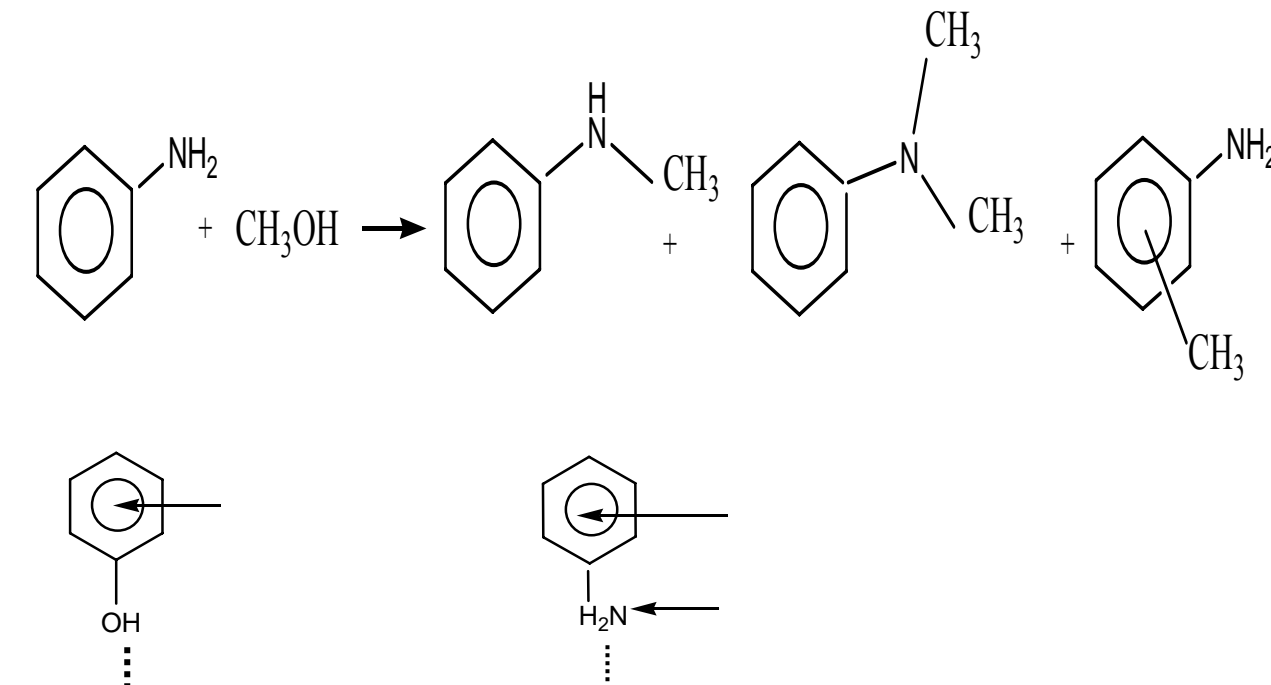


Here it has been use as zeolite ZSM-5 modified by Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br. The heating of phenol with methanol over mentioned zeolite gives only the mixture of cresols (in generally p-cresol till 90 %) at 35-37 % yield at 300 °C. The heating of anisole is resulted in formation of p-cresol at the same temperature with a low yield (18%). The heating in the same conditions of the ethyl phenol ether does not result in similar results, i.e. to formation of ethyl phenol. Moreover, the products of O-alkylation – alkyl phenyl ethers are not found out during the heating 1-butanol & 1-hexanol in the same condition.

On the basis of mentioned supervision it is possible to assume, that during the alkylation of phenol with methanol on zeolites has places C-alkylation in a benzene ring.

## OP-II-6

Alkylation of aniline with methanol was studied over ZSM-5 modified zeolite at the 300 °C. In this case it has obtained the N-methyl aniline (I) and N,N,-dimethyl aniline (II) with the ring alkylated products (III) at the ratio I:II:III 6:1:3.



The received results, on our sight, testify that the phenol sorption on zeolite surface stronger than aniline. The methylation of phenol passes only on a ring of benzene owing to strong OH-zeolite connection, while weaker N-H-zeolite connection allowed to have N-alkylated product.

### References:

- 1 Given P.H., Hammick D.L. J.Chem.Soc., 1947, 928.
- 2 Kaeding W.W., J.Catal. 1985, 95, 112.
- 3 Chantal P.D., Kaliaguine S., Gradmaison, Appl. Catal., 1985, 18, 133.
- 4 Pillai R.B.C., React.Kinet.Catal.Lett, 1996, 1, 145.
- 5 Ternay A.L., Contemporary Organic Chemistry, Second edition, W.B.Saunders Company, 1979.

**MECHANISM OF FORMATION OF HYDROGENATION CATALYSTS BASED ON PALLADIUM PHOSPHINE COMPLEXES****Belykh L.B., Skripov N.I., Titova Yu.Yu., Schmidt F.K.**

Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

E-mail: fkschmidt@chem.isu.ru

**МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ****Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К.**

Иркутский государственный университет, Иркутск

E-mail: fkschmidt@chem.isu.ru

Интерес к химии фосфиновых комплексов палладия в значительной степени обусловлен их активностью в катализе различных реакций превращения ненасыщенных соединений, в том числе и в реакции гидрирования. Это связано со специфическими свойствами палладия, среди которых необходимо отметить легкость протекания окислительно-восстановительных реакций в координационной сфере палладия и способность фосфинов стабилизировать металл в низкой и высокой степенях окисления.

В докладе на примере  $\beta$ -дикетонатных комплексов палладия с третичными, вторичными и первичными фосфинами представлены общие закономерности и различия, наблюдаемые при формировании палладиевых катализаторов гидрирования под действием различных восстановителей.

Показано, что в зависимости от природы фосфорорганического соединения, соотношения между исходными компонентами, реакция  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  с фосфинами в инертной атмосфере протекает по различным маршрутам (комплексобразование, обмен ацидолигандов, редокс-процесс), приводя к образованию моноядерных комплексов Pd(II) или Pd(0), би- и трехъядерных комплексов Pd(II), Pd(I) и наночастиц диаметром 2-3 нм, содержащих  $\mu$ -фосфиниденовые лиганды и координированные первичные фосфины.

Особое внимание уделено вопросам эволюции рассматриваемых систем под действием восстановителей и в процессе катализа. Ключевыми реакциями формирования катализаторов гидрирования на основе фосфиновых комплексов палладия в водороде являются гидрогенолиз связей Pd-X (X - ацидолиганд),

## ОР-II-7

приводящий к восстановлению  $\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$ ; деструкция фосфинов в координационной сфере  $\text{Pd(0)}$ , включающая окислительное присоединение фосфорорганических лигандов к  $\text{Pd(0)}$  с последующим гидрогенолизом связи Pd-C и образованием полиядерных фосфидных и фосфиниденовых комплексов палладия; а в предельном случае – фосфидов палладия ( $\text{Pd}_6\text{P}$ ,  $\text{Pd}_{4,8}\text{P}$ ); формирование закрепленных на палладийфосфорорганических матрицах кластеров палладия(0) под действием водорода и ненасыщенных субстратов. Активными в гидрировании являются кластеры  $\text{Pd(0)}$  или гидриды кластеров  $[\text{Pd}_x\text{H}_y]$ , иммобилизованные на полиядерных комплексах палладия с фосфидными, фосфиниденовыми лигандами или фосфидах палладия.

При действии на комплексы палладия(II) сильного восстановителя ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{AlEt}_3$ ) в инертной атмосфере формируются наночастицы  $\text{Pd(0)}$ , стабилизированные трифенилфосфином и полиядерными фосфидными комплексами палладия в случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  или  $\text{AlEt}_2(\text{Acac})$  и  $\text{PPh}_3$  в случае  $\text{AlEt}_3$ . Тип образующейся наночастицы (металлическое ядро или ассоциаты полиядерных комплексов палладия с фосфидными, фосфиниденовыми лигандами, на которых иммобилизованы кластеры  $\text{Pd(0)}$ ) зависит от соотношения скоростей восстановления  $\text{Pd(II)}$  и деструкции фосфорорганических лигандов, которые в свою очередь определяются не только природой восстановителя, но и атмосферой процесса (водород или аргон), соотношением восстановитель/палладий. В условиях гидрогенизационного катализа возможно редиспергирование наночастиц палладия(0) и переход их в полиядерные комплексы палладия с фосфорорганическими лигандами.

Изучены свойства рассмотренных систем в гидрировании. На примере системы  $\text{Pd(acac)}_2\text{PPh}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$  показано, что функционирование ее включает три основных маршрута: формирование наночастиц  $\text{Pd(0)}$ , собственно каталитический цикл (каталитическое гидрирование) и дезактивация и регенерация катализатора в результате деструкции фосфорорганических лигандов.

Экспериментально обоснованы причины экстремального характера зависимости удельной активности от соотношения исходных компонентов в системах циглеровского типа. Увеличение удельной активности каталитической системы  $\text{Pd(acac)}_2 + \text{AlEt}_3$  при изменении отношения  $\text{Al/Pd}$  связано с ростом дисперсности микрогетерогенной системы, увеличением доли восстановленного палладия и изменением природы лигандной оболочки. Причиной эффекта ингибирования при избытке  $\text{AlEt}_3$  ( $\text{Al/Pd} > 4$ ) является адсорбция триэтилалюминия на наночастицах палладия. Предложены пути управления селективностью палладиевых катализаторов при гидрировании  $\alpha$ -ацетиленовых углеводородов.

**CATALYTIC AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF Pt/ $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> SYSTEMS  
IN REACTION OF SELECTIVE HYDROGENATION OF  $\alpha,\beta$ -UNSATURATED  
ALDEHYDES IN A GAS PHASE**

**Gebauer-Henke E., Rynkowski J.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź,  
90-924 Łódź, Żwirki 36, Poland  
E-mail: egebauer@mail.p.lodz.pl

The production of unsaturated alcohols from  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes is a very important reaction in the preparation of many pharmaceutical, agrochemical, fragrance compounds and fine chemicals.

Hydrogenation reactions are mostly carried out with supported group VIII metal catalysts. Thermodynamically the hydrogenation of the carbonyl group into an unsaturated alcohol is not favored. It was found that the addition of promoters [1, 2] and the use of bimetallic catalysts [3] improve largely the selectivity to unsaturated alcohols of platinum based catalysts. An improvement of selectivity towards unsaturated alcohols can be achieved by using various promoters like Sn, Ge and Ga [2, 4]. The promoting effect of Ga and Ge can be explained by the sorption of the C=O group at the Pt – metal oxide interface, where it can be activated by the Lewis acid site and dissociated hydrogen can be supplied by Pt. At PtGa and PtGe species such activation leads to high rate of unsaturated alcohol formation [5].

$\alpha$ -GeO<sub>2</sub> ( $S_{\text{BET}} = 3,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was impregnated with a methanolic solution of Pt(acac) in the amount appropriate to obtain 1, 2 and 5 wt. % of platinum. The real content of platinum in the catalysts was very close to the nominal one, which was checked by ICP analysis. The catalysts were dried at 100 °C for 2 hrs and calcined in air at 500 °C for 2 hrs.

Support and catalysts were characterized by BET, TEM, XRD, TPR, FTIR and TG-DTA methods.

Most of the catalytic tests were performed at a reaction temperature of 80 °C. Both activity and selectivity to the crotyl alcohol were much higher than in the experiments carried out in 50 °C. For all catalysts under study the maximum is reached for the samples reduced at 120 °C. The reduction of the catalyst at the temperatures from 170 °C results in a remarkable drop of activity, whereas the catalysts reduced at the temperatures above 200 °C are inactive. The changes of the catalysts activity and selectivity during the time on stream are given in Fig. 1a and b. All catalysts show a deactivation period, about 120 min. After 120 min. the activity remains stable, the reaction is occurring in the quasi steady – state regime. The

## OP-II-8

decrease in the activity is accompanied by the increase in the selectivity to crotyl alcohol. During the time of reaching the steady – state regime, the most active catalyst centers on which the hydrogenation of C=C bond prevails are subjected to partial poisoning, which leads to the enhancement of C=O hydrogenation.

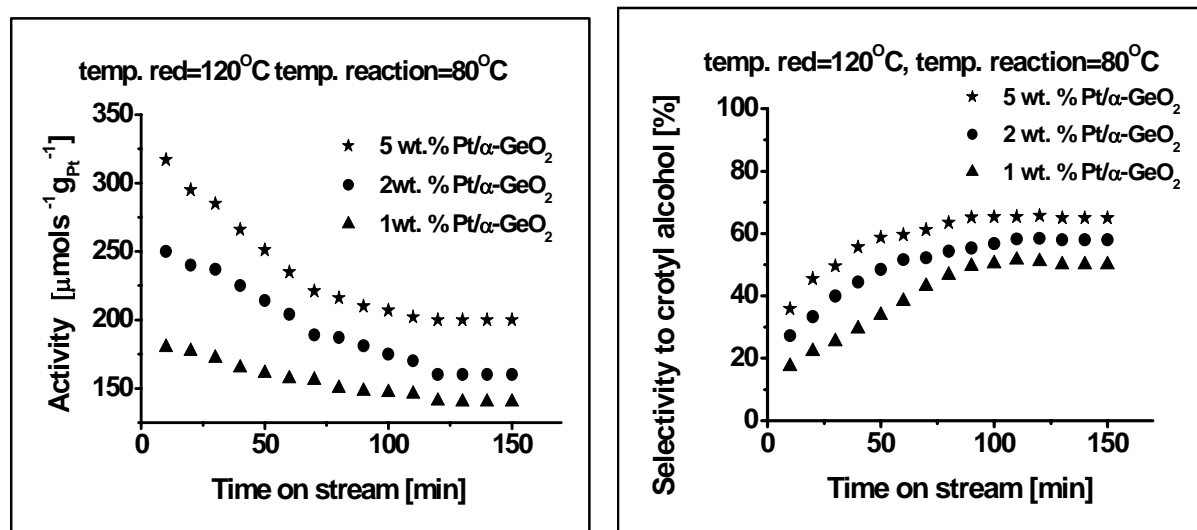


Fig.1. (a) the changes of catalysts activity during the time on stream, (b) selectivity to crotyl alcohol for catalysts containing different amount of platinum

XRD patterns of the 5 wt. % Pt/ $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> catalyst reduced at 120, 200 and 300 °C revealed that the reflex characteristic of metallic platinum Pt ( $2\Theta=46,38$ ) is observed only for sample reduced at 120 °C. TPR profiles of the catalysts show a significant consumption of hydrogen, starting from the temperature of 180-200 °C which is obviously connected with the  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> reduction. In lower temperatures ca. 120 °C K some surface reduction of the support occurs, leading to the creation of some Pt<sup>0</sup> – Ge <sup>$\delta$ +</sup> sites on the surface, enhancing hydrogenation of the C=O bond. At higher reduction temperatures platinum can be converted into the inactive PtGe species and/or totally covered by the partially reduced support. This could explain lack of platinum XRD reflexes for the catalyst reduced at the temperatures  $\geq 200$  °C, and the drop of activity for the samples reduced at the temperatures  $\geq 170$  °C. The mean particle size of 5 wt. % Pt/ $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> catalyst determined from the broadening of Pt reflexes was about 11 nm, whereas the mean particle size distribution evaluated basing on TEM images 2 – 5 nm: 23 %, 5 – 10 nm: 34 % 10 – 15 nm: 25 % and 15 – 20 nm: 16 % . Thus, mean crystallite sizes determined for 5 wt. % Pt/ $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> catalysts by means of XRD and TEM methods are in a relatively good accordance.

To sum up we can say that Pt/ $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> catalysts show promising activity and selectivity to crotyl alcohol. The optimum parameters (reaction temperature = 353 K, temperature of catalysts reduction = 393 K, platinum loading – 5 wt. %) were elaborated

### **Acknowledgment**

This work was supported by grant number 3 T09B 11326 (0112/T09/200426).

### References

- 1 Gallezot P., Richard D Catal., Rev.-Sci. Eng.,40 (1&2), 81 (1998.)
- 2 Ponec V., Appl. Catal. A: General 149,27 (1997).
- 3 Galvano S., Cappannelli G., Neri G., Damato A., Pietropaolo R., Mol. Catal. 35, 365 (1986).
- 4 Marinelli T. B. L. W., Nabuurs S., Ponec V., J. Catal. 151,431 (1995).
- 5 Englisch M., Ranade Vidyadhar S., Lercher J. A., „Hydrogenation of crotonaldehyde over Pt based bimetallic catalysts”, J. Molec. Catal A: Chemical 121,69 (1997).

**MECHANISM OF N-HEXANE CONVERSION OVER ZEOLITE PROMOTED  
Fe-Pt-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST**

**Zakumbaeva G.D., Brodskii A.R., Gazizova A.D., Zhumabekova A.K., Yaskevich V.I.**

D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK,  
Almaty, Kazakhstan  
E-mail:Gaizhan@topmail.ru

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ГЕКСАНА НА Fe-Pt-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ**

**Закумбаева Г.Д., Бродский А.Р., Газизова А.Д., Жумабекова А.К., Яскевич В.И.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
Министерства образования и науки, Алматы, Казахстан  
E-mail:Gaizhan@topmail.ru

Цеолитсодержащие катализаторы, широко используемые в теоретических и прикладных исследованиях, все еще недостаточно изучены, особенно это относится к многокомпонентным по переходным металлам каталитическим системам, способным проводить в одну стадию сразу несколько процессов. Основные вопросы, требующие углубленных исследований, связаны с взаимодействием компонентов в таких системах и механизмом протекающих на них каталитических реакций. Изучению полифункциональных каталитических систем посвящена данная работа.

Широким набором физико-химических методов: мессбауэровская спектроскопия, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ и др., исследованы Fe-Pt-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы, промотированные цеолитом HZSM, при варьировании содержания Pt от 0,1 до 0,4 %, газовой атмосферы (Ar, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) и температуры. На этих системах проводилось превращение н-гексана при 573-673 К (P=2 МПа, V<sub>06</sub>=3 час<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:сырье=200:1).

С помощью мессбауэровской спектроскопии был изучен процесс восстановления катализаторов. Изомерные сдвиги (IS) приведены относительно α-Fe.

Исходный спектр системы представляет собой суперпозицию двух дублетов, отвечающих высокоспиновым состояниям Fe<sub>1</sub><sup>3+</sup> и Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>. Они имеют близкие изомерные сдвиги (~ 0,31 мм/с), но отличаются величинами квадрупольных расщеплений (QS). Для Fe<sub>1</sub><sup>3+</sup> QS ~ 1,40 мм/с, а для Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup> ~ 0,85 мм/с. Форма с большим квадрупольным расщеплением может быть отнесена к ионам железа, расположенным ближе к поверхности носителя. На воздухе с ростом температуры происходит уменьшение



величины изомерного сдвига (температурный фактор). Квадрупольное же расщепление практически не меняется.

Замена воздуха на водород приводит при 373 К к началу процесса восстановления железа. При этой температуре система содержит до 3 %  $\text{Fe}^{2+}$ .

Повышение температуры активизирует этот процесс и при 473 К в системе присутствует  $\sim 27$  %  $\text{Fe}^{2+}$ , причем оно находится в двух состояниях, по-видимому, отвечающих двум состояниям исходных форм  $\text{Fe}^{3+}$ . Можно полагать, что форма с большим QS, также как это было для  $\text{Fe}^{3+}$ , может быть связана с ионами железа расположенными ближе к поверхности носителя. При 673 К в системе остается только одна форма  $\text{Fe}^{3+}$ , видимо, более глубоко расположенная, и две формы  $\text{Fe}^{2+}$ . При 773 К система содержит только эти две формы  $\text{Fe}^{2+}$ .

Понижение температуры в водородной атмосфере вплоть до 373 К не приводит к появлению новых форм железа в системе. Однако обращает на себя внимание перераспределение интенсивностей сигналов от форм  $\text{Fe}^{2+}$ . С понижением температуры интенсивность сигнала формы с большим квадрупольным расщеплением растет, что можно связать с сильной температурной зависимостью вероятности эффекта для этой формы. Последнее по видимому, объясняется сравнительно слабым взаимодействием формы  $\text{Fe}^{2+}$  с носителем, поскольку предполагается, что именно она расположена ближе к поверхности.

При 293 К в системе кроме форм  $\text{Fe}^{2+}$  появляется еще одна форма железа, с IS  $\sim 0,33$  мм/с и QS  $\sim 1,13$  мм/с с относительным содержанием  $\sim 16$  %. Эта форма может быть отнесена к фазе Fe-Pt, поскольку ее мессбауэровские параметры аналогичны тем, которые наблюдались в работах [1-4] для фаз (кластеров) Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Rh, расположенных в приповерхностных слоях.

Спектр системы, прокаленной при 773 К на воздухе и снятый при 293 К, представляет собой суперпозицию двух дублетов, соответствующих двум состояниям  $\text{Fe}^{3+}$ , так, как это наблюдалось для исходного состояния системы. Однако, в этом случае, наблюдаемые значения квадрупольных расщеплений существенно больше.

После прокалки при 773 К на воздухе, при температуре 293 К подавался водород, при этом происходило частичное восстановление и в системе помимо форм  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдалось  $\sim 19$  %  $\text{Fe}^{2+}$ , однако мессбауэровские параметры этой формы отличались от параметров ранее наблюдавшихся форм  $\text{Fe}^{2+}$ . В работах [1-4] такое поведение систем, т.е. способность к восстановлению при комнатной температуре, считалось прямым доказательством присутствия в них фаз (кластеров) Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Rh.

## ОР-II-9

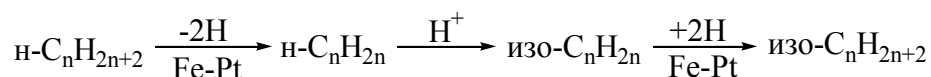
Электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ также подтверждают возможность наличия фазы Fe-Pt. Её количество увеличивается с ростом содержания Pt.

Гидроконверсия н-гексана на данных системах протекает по направлениям: гидрокрекинг, дегидрирование, гидроизомеризация и алкилирование с образованием веществ различного строения (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> углеводороды, изоалканы C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>, олефины C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> и др.). В таблице приведены результаты, полученные при превращении н-гексана на катализаторах с различным содержанием Pt. Из этих данных следует, что выход продуктов гидрокрекинга колеблется в пределах 41,4-47,5 %, содержание изо-алканов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> возрастает от 17,1 до 27,2 % с увеличением концентрации Pt. Найдено около 0,1-0,2% олефинов и ароматических углеводородов, остальное - н-алканы C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> в том числе н-гексан.

Таблица. Превращение н-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> на цеолитсодержащих Fe-Mo-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах (T = 593K, P = 2МПа, V<sub>об</sub>= 3час<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:сырье = 200:1)

Содержание Pt, %	Конверсия н-гексана, %	Углеводородный состав катализата, % мас.				
		Σ C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Σ изоалканы	Σ н-алканы	Σ олефины	Σ ароматические
0,1	72,4	47,5	17,1	35,2	0,2	следы
0,2	71,8	41,4	23,6	34,7	0,2	0,1
0,4	81,9	46,4	27,2	26,4	следы	следы

Анализ состава продуктов реакции позволяет определить механизм реакции. На кислотных центрах протекает гидрокрекинг н-гексана по C-C-связи с образованием C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> углеводородов. Появление в катализате алканов -C<sub>n</sub> (6>n>6) указывает на взаимодействие между собой поверхностных активированных комплексов, образующихся при гидрокрекинге н-гексана. Присутствие олефинов и возрастание выхода изо-алканов с ростом содержания Pt свидетельствует, что процесс, включает дегидрирование н-гексана, продуктов крекинга и их алкилирования с последующей изомеризацией и гидрированием неопределённого поверхностного изо-комплекса с образованием изоалканов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>. Механизм реакции гидро-дегидрирования и изомеризации можно представить в виде схемы [5]:



Увеличение выхода изо-алканов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> показывает, что дегидрирование, изомеризация и гидрирование протекают на активных центрах, представляющих собой Fe-Pt кластеры, связанные со структурой цеолита. Выход изо-алканов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> растет с

увеличением содержания Pt в катализаторе, т.е. соответственно количеству Fe-Pt/цеолит систем.

Литература:

- 1 С.Н.Bartholomew and M.Boudart, J.Catal., vol. 29, N 2, p. 278-291 (1973).
- 2 R.L.Garten, J.Catal., vol.43, №1, p.18-33 (1976).
- 3 I.Dezsi, D.L.Nagy and etc., Reakt.Kinet.Catal.Lett., vol.8, №3, p.301-307 (1978).
- 4 L.Guczi, Catal. Rev.-Sci.Eng, vol.23, №3, p.329-376 (1981).
- 5 В.В.Харламов, Нефтехимия, т.38, №6, с.439-457 (1998).

**KINETICS OF AQUEOUS NITRATE SOLUTIONS HYDROGENATION  
OVER Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Rh-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS**

**Karski S., Witońska I., Gołuchowska J.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz,  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland  
E-mail: karski@mail.p.lodz.pl

Nitrates(V) are among the most widespread pollutants of underground and surface waters. One of the main and difficult to eliminate dangers to the cleanliness of water is connected with agriculture (overuse of fertilizers and plant protection substances in agricultured regions, introduction of industrial waste such as silage into the environment) country and city areas without a sewer system and also air pollution. Moreover, waters are greatly contaminated by plants producing nitrogen compounds, storehouses, sewage treatment plants and transport. For these reasons the fact that the content of nitrates(V) in groundwater used to produce drinking water has increased in the last few years is alarming.

Nitrate ions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) are not directly toxic but they could be transformed to harmful nitrite ions (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) in the human body. It has been reported that nitrite ions cause a blue baby syndrome and are a precursor to carcinogenic nitrosoamine [1]. The European Community allows up to 50 mg/dm<sup>3</sup> of nitrates(V) in drinking water. World Health Organization (WHO) recommends 25mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> as an acceptable level for drinking water.

Removal of nitrates from drinking water is an important and constantly developing field of studies. Biological and physicochemical methods allow effective removal of nitrates but have several economical and ecological disadvantages. Therefore, an increasing attention is being focused on catalytic denitrification using solid catalysts as an alternative technology [2, 3]. Advantages of this technology include rapid treatment, safety and economical benefits.

The catalytic hydrogenation of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in water involved the use of noble metal catalysts [4-22]. Among these metals, palladium has proved to be the most active and selective for this reaction. Rhodium catalysts are less selective towards N<sub>2</sub> in this process than Pd catalysts. The activity and selectivity can be improved by an addition of a second metal of groups 11, 12, 13 and 14.

Mostly copper, tin, indium and zinc were used as a promoting second metal [4-22]. Although there have been published a lot of papers connected with studies of activity and selectivity toward nitrogen formation the changes in the catalytic behaviour as a function of

the second metal are still not fully understood and a general reaction mechanism has not been proposed yet. To establish a mechanism of a given reaction kinetic studies are necessary.

This paper describes the kinetic studies on the hydrogenation of nitrate in water at 293-313

K using Rh and Rh-Cu on alumina catalysts. We estimated the order of reaction in relation to nitrate(V) which was hydrogenated using hydrogen in abundance. The hydrogen flow was constant (0,2 dm<sup>3</sup>/min) during all the reaction. From our results we also calculated a rate constant for the temperature 293, 303 and 313 K and activation energy.

#### References:

- 1 SCHIDT J., VORLOP K. D., Proceedings of the Fourth European Congress on Biotechnology, vol.1., Elsevier: Amsterdam, pp 155, 1987.
- 2 TACKE T., VORLOP K. D., Dechema Biotechnology Conference, Patr B, vol.3., pp 155, 1987.
- 3 HÖROLD S., VORLOP K. D., TACKE T., SELL M., Catal. Today, 17, 21, 1993.
- 4 HÖROLD S., TACKE T., VORLOP K. D., Environ. Technol., 14, 931, 1993.
- 5 PRÜSSE U., LEIN M., DUM J., VORLOP K. D., Catal. Today, 55, 79, 2000.
- 6 PRÜSSE U., VORLOP K. D., J. Mol. Catal., 173, 313, 2001.
- 7 BERNDT H., MÖNNICH I., LÜCKE B., MENZEL M., Appl. Catal., B30, 111, 2001.
- 8 BATISTA J., TAR A., CEH M., Catal. Lett., 43, 79, 1997.
- 9 YOSHINAGA Y., AKITA T., MIKAMI I., OKUHARA T., J. Catal., 207, 37, 2002.
- 10 PINTAR A., BATISTA J., LEVEC J., KAJIUCHI T., Appl. Catal., B11, 81, 1996.
- 11 WÄRNA J., TURUNEN I., SALMI T., MAUULA T., Chem. Eng. Sci., 49, 5763, 1994.
- 12 ILINITCH O. M., NOSOVA L. V., GORODETSKII V. V., IVANOV V. P., TRUKHAN S. N., GRIBOV E. N., BOGDANOV S. V., CUPERUS F. P., J. Mol. Catal., A158, 237, 2000.
- 13 STRUKUL G., PINNA F., MORELLA M., MEREGALLI L., TOMASELLI M., catal. Today, 27, 209, 1996.
- 14 ILINITCH O. M., CUPERUS F. P., NOSOVA L. V., GRIBOV E. N., Catal. Today, 56, 137, 2000.
- 15 MATATOV-MEYTAL Y., BARELKO V., YURANOV I., KIWI-MINSKER L., RENKEN A., TUCH M., Appl. Catal., B31, 233, 2001.
- 16 PINTAR A., BATISTA J., LEVEC J., Catal. Today, 66, 503, 2001.
- 17 PINTAR A., SENTINE M., LEVEC J., J. Catal., 174, 72, 1998.
- 18 VORLOP K. D., TACKE T., Chem. Ing. Tech., 61, 836, 1989.
- 19 LECLoux A., Catal. Today, 53, 23, 1999.
- 20 TANAKA K., IKAI M., Top. Catal., 20, 25, 2002.
- 21 TACKE T., VORLOP K. D., Chem. Ing. Tech., 65, 1500, 1993.
- 22 MIKAMI I., SAKAMOTO Y., YOSHINAGA Y., OKUHARA T., Appl. Catal., B44, 79, 2003.

**ОР-II-11**

**THE MECHANISMS OF S-CONTAINING COMPOUNDS HDS OVER TRANSITION METAL SULFIDES: THE PRESENT-DAY STATE OF THE PROBLEM AND PRACTICAL APPLICATION OF RECENT FINDINGS TO CATALYST DESIGN**

**Kogan V.M.**

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
E-mail: kogan@gagarinclub.ru

**МЕХАНИЗМ ГИДРОГЕНОЛИЗА S-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Коган В.М.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
E-mail: kogan@gagarinclub.ru

Потребность в сверхчистых топливах, отвечающих возрастающим экологическим требованиям, прежде всего по содержанию серы и азота, ставит перед исследователями задачи создания новых высокоэффективных технологий удаления гетероатомов и соответствующих катализаторов. За последнее время был разработан ряд таких технологий, основанных на процессах адсорбции, селективного окисления, экстракции, алкилирования, комплексообразования, применения ультразвука, микроволнового и рентгеновского излучений, а также микробиологического разложения S-содержащих соединений. Однако, в силу ряда причин, в том числе экономических, на сегодняшний день и ближайшую перспективу ни одна из перечисленных технологий не может стать достойной заменой традиционной гидроочистке. Резервы лежат в сочетании гидроочистки с одним из вышеперечисленных процессов, например, процессом предварительной адсорбции N-содержащих соединений, протекающем на тех же Ni(Co)MoS катализаторах, что и основная сероочистка. Для прогнозирования каталитических свойств вновь создаваемых систем изучение динамики активных центров в условиях проведения реакции и механизма протекания реакций на этих центрах, приобретает ключевое значение.

В докладе будут рассмотрены схемы превращения сероорганических соединений и структурные модели катализаторов, после чего получат освещение работы по механизму реакции гидрообессеривания. Особый интерес представляют те работы, в

которых химизм превращения сероорганических соединений сопоставляется со строением катализатора.

Ключевым для понимания структуры активных центров является вопрос о том, какую именно совокупность атомов, существующих на поверхности активной фазы в условиях реакции, можно считать структурой, образующей активный центр, и за что эта совокупность атомов отвечает, т.е. какие элементарные реакции катализирует. Поэтому невозможно изучать структуру активного центра в отрыве от механизма реакции. В то же время, один и тот же центр может катализировать различные реакции в зависимости от структуры реагента и результаты, полученные в ходе исследования взаимодействия активных центров с различными реагентами, могут быть различны. Как правило, на катализаторе существует несколько типов активных центров, катализирующих различные реакции. По-видимому, активный центр определенного типа должен обладать некими общими свойствами, вне зависимости от того, какой реагент с ним взаимодействует. Проблему можно свести к четырем вопросам:

1. Какие типы центров существуют на поверхности активной фазы и какова их структура?
2. Где расположены эти центры (места локализации активных центров на поверхности активной фазы)?
3. Какую роль играют анионные вакансии в формировании и функционировании активных центров?
4. Каков механизм активации водорода и на каких центрах она происходит?

К настоящему времени накоплен значительный фактический материал и предложено большое количество концепций относительно структуры активных центров и механизма превращения сероорганических соединений на сульфидных катализаторах. Кроме того, благодаря компьютерному моделированию процессов адсорбции и реакции тиофеноподобных молекул на поверхности  $\text{MoS}_2$  удалось значительно продвинуться в понимании механизма реакции гидрообессеривания на атомарном уровне и получить теоретические ответы на перечисленные вопросы. Однако ряд принципиальных вопросов остаётся недостаточно изученным, в частности:

1. Роль основного металла и промотора в катализе сульфидами переходных металлов.
2. Влияние состава CoMoS-катализатора и условий проведения реакции на подвижность поверхностных SH-групп и вакансий.
3. Природа центров гидрогенолиза и гидрирования.

## ОР-II-11

4. Влияние состава сырья на работу этих центров.
5. Роль носителя в формировании и функционировании активных центров и влияние на их работу модифицирования носителя фосфором и фтором.
6. Механизм отравления активных центров N-содержащими соединениями.

Применение радиоизотопных методов исследования механизмов каталитических реакций позволяют проследить динамику взаимодействия реагента с поверхностью катализатора и на основании этого сформулировать условия формирования и функционирования Mo- и Co-активных центров, позволяющие связать плотности вакансий с содержанием в сырье легких, тяжелых сероорганических соединений и их производных. В ходе таких исследований было установлено, что:

1. Mo-центры являются основным активным компонентом в каталитическом гидрогенолизе тиофена. Роль Co в составе активной фазы заключается в увеличении числа вакансий, связанных с Mo, и промотировании активности Mo-центров, а также в создании собственных (менее активных) центров и соответствующих им вакансий.
2. При гидрообессеривании тиофена реакция гидрирования протекает на тех же активных центрах, что и реакция обессеривания.
3. Реакции гидрирования и гидрогенолиза C-S-связей тиофена и 4,6-диметилдибензотиофена протекают преимущественно на Mo-центрах, тогда как реакция гидрогенолиза C-S-связи дибензотиофена протекает на Co-центрах, а последующее гидрирование ароматического кольца образующегося бифенила – на Mo-центрах. Это справедливо и для превращений N-содержащих соединений.
4. Механизм отравления активных центров сульфидных катализаторов N-содержащими соединениями связан с потерей подвижности поверхностных SH-групп и способности к восстановлению исходного числа «работающих» вакансий. Активные центры, связанные с Mo, подвержены отравлению в большей степени, чем центры, связанные с Co. Увеличение подвижности части SH-групп обусловлено образованием промежуточной инертной углеродной подложки между носителем и активной фазой.
5. Природа носителя не влияет на природу активных центров и что роль носителя заключается в изменении количества активных центров. Модифицирование  $Al_2O_3$  фосфором и фтором приводит к увеличению степени восстановления активной фазы.



6. Co(Ni)Mo-катализатор наиболее эффективен в переработке сырья, содержащего различные по составу S-содержащие молекулы, если отношение числа вакансий Mo-центров к числу вакансий Co(Ni)-центров соответствует отношению в перерабатываемом сырье суммы легких и пространственно затрудненных тяжелых S-содержащих молекул к тяжелым S-содержащим молекулам.

Найденные зависимости легли в основу метода подбора катализаторов для процесса предварительного удаления N-содержащих соединений из дизельного сырья, позволяющего снизить содержание серы в продуктах гидроочистки до 10 ppm. Метод радиоизотопного экспресс-анализа сульфидных катализаторов позволяет отбирать образцы, наиболее эффективные для переработки сырья с заданным составом сероорганических соединений. Сравнение результатов тестирования с данными пилотных и промышленных испытаний показало адекватность предложенных критериев оценки эффективности работы катализаторов гидрообессеривания.

**PECULIARITIES OF DEACTIVATION OF ZIRCONIUM SULFATE CATALYSTS  
FOR ISOBUTANE ALKYLATION WITH BUTENES**

**Lavrenov A.V., Duplyakin V.K., Paukshtis E.A.<sup>1</sup>, Bal'zhinimaev B.S.<sup>1</sup>**

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia  
<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: lavr@incat.okno.ru

**ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЦИРКОНИЙСУЛЬФАТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ**

**Лавренов А.В., Дуплякин В.К., Паукштис Е.А.<sup>1</sup>, Бальжинимаев Б.С.<sup>1</sup>**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: lavr@incat.okno.ru

Главной сложностью на пути промышленного использования твердокислотных систем для алкилирования изобутана бутенами является их быстрая дезактивация, которую чаще всего связывают с образованием высокомолекулярных углеводородов, блокирующих пористую структуру и активные центры катализаторов. Перспективные катализаторы алкилирования на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ) также не являются исключением в этом отношении. Поэтому формирование представлений о природе и механизме дезактивации SZ-систем в процессе алкилирования представляется важным для оценки возможностей их практического применения.

Настоящее сообщение посвящено выявлению особенностей дезактивации катализаторов на основе SZ, нанесенного на поверхность оксида алюминия и силикагеля (SZS). При этом ход дезактивационных процессов контролировался как по изменениям состава реакционной среды в зависимости от условий проведения алкилирования (температура, скорость подачи сырья, продолжительность), так и по изменениям состояния поверхности катализатора.

Показано, что с точки зрения характера протекающих на цирконийсульфатных катализаторах процессов превращения исходных углеводородов (изобутана и бутенов), весь отрезок времени, в течение которого фиксируется активность системы, условно может быть разбит на три периода, плавно сменяющих друг друга (рис. 1).

Начальный период работы SZ-катализаторов характеризуется неселективным превращением исходного сырья и выходом продуктов C5+, превышающем величину 2,04

гг-1, которая отвечает стехиометрии алкилирования. В наибольшей степени такое развитие процесса связано с избыточным для алкилирования расходом изобутана. При этом состав получающихся жидких углеводородов оказывается обогащен изоалканами C5-C7, а в качестве дополнительного продукта образуется н-бутан.

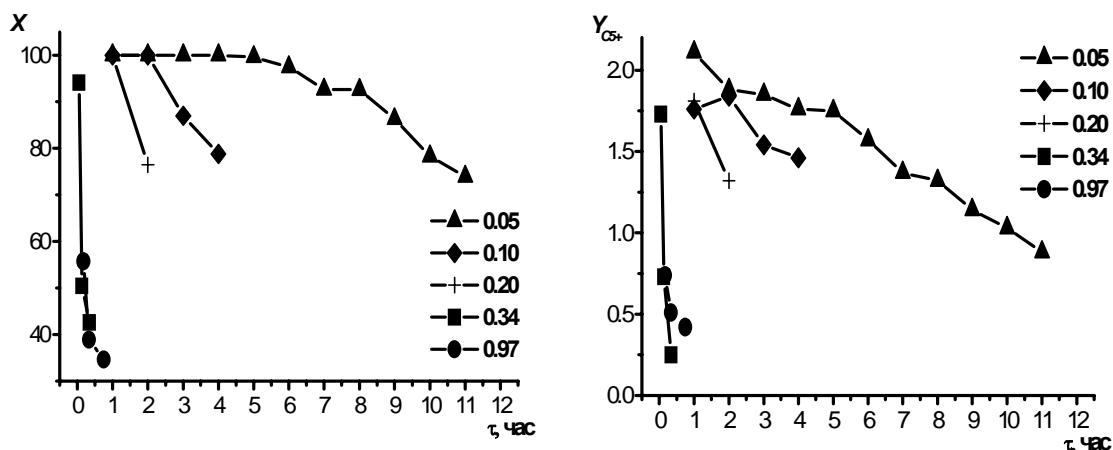


Рис. 1. Влияние массовой скорости подачи бутенов (ч-1) на степень превращения бутенов (X, %) и выход жидких продуктов алкилирования (Y<sub>C5+</sub>, г г<sup>-1</sup>) при температуре 40 °С

Вторая временная фаза процесса может быть отнесена к собственно протеканию алкилирования изобутана бутенами и характеризуется типичными значениями показателей для этой реакции. В частности, выходом жидкого алкилата, находящегося в пределах от 1,9 до 1,6 г г<sup>-1</sup> и массовой долей изоалканов C8 в составе продуктов C5+ не менее 80 мас%.

Наступление третьего периода превращений связано с полной дезактивацией катализаторов в алкилировании, т.е. прекращением превращения изобутана и сохранением активности в реакциях, идентифицируемых нами как “деструктивная олигомеризация бутенов”. Последняя является процессом перераспределения алкенов, основанном на сочетании стадий олигомеризации, крекинга и переноса водорода. Результатом протекания деструктивной олигомеризации является образование широкого набора изоалканов C5-C8, качественно идентичных типичным продуктам алкилирования изобутана бутенами.

Адсорбированные на поверхности катализатор продукты, образующиеся при различных временах проведения процесса алкилирования (0,5; 1 и 6 часов), были исследованы методами УФ и ИК-спектроскопии. Как видно из данных, представленных на рис. 2, уже на начальном этапе алкилирования быстро образуются углеводородные соединения полиеновой, а так же алкилциклопентадиеновой природы и по мере

## ОР-II-12

деактивации катализатора их поверхностные концентрации увеличиваются. Эти продукты практически не экстрагируются диэтиловым эфиром и являются прочно связанными с поверхностью катализатора.

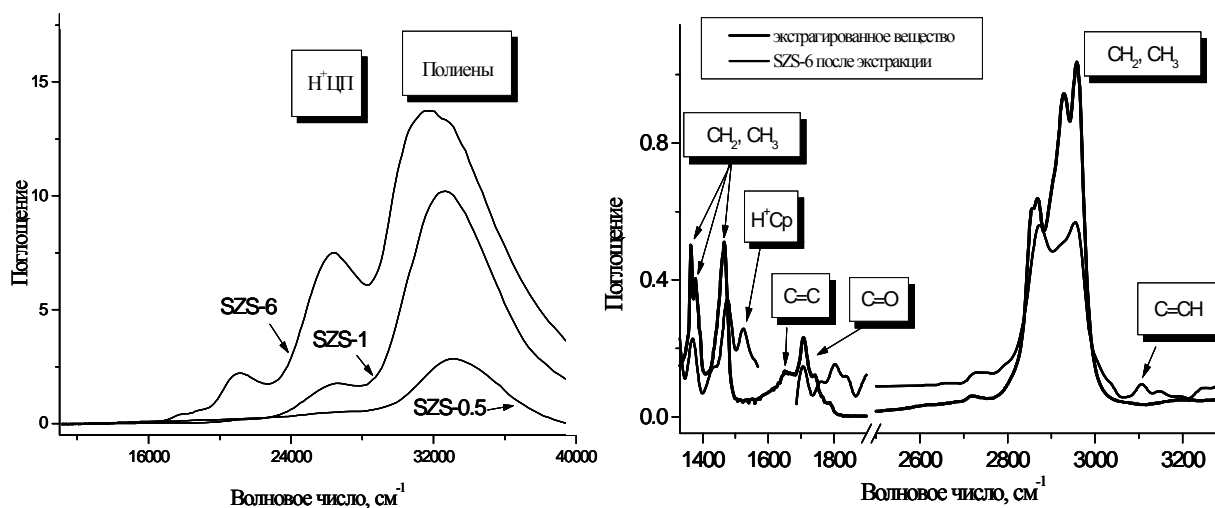


Рис. 2. Идентификация природы соединений на поверхности дезактивированных SZS-катализаторов по данным УФ- и ИК-спектроскопии

Таким образом, основной причиной дезактивации SZ-систем можно считать необратимое взаимодействие их поверхностных кислотных центров с сильноосновными ненасыщенными углеводородными молекулами.

Кажется ясным, что формирование углеводородных соединений типа полиенов и алкилциклопентадиенов в условиях кислотного катализа не может быть представлено иначе, как в виде сочетания последовательно протекающих процессов олигомеризации и крекинга углеводородных молекул. По нашему мнению, реализация дезактивационных превращений может быть связана с действием Льюисовских кислотных центров, присутствующих на поверхности цирконийсульфатных катализаторов наряду с протонодонорными. В этом случае становится возможным отрыв гидрид-ионов не только от изобутана, но и от бутенов, а также других алкенов, образующихся *in situ* в ходе алкилирования. При этом в качестве промежуточных активных частиц формируются катионы аллильного типа, взаимодействие которых с другими ненасыщенными молекулами действительно может сопровождаться перераспределением углерода и водорода с образованием изоалкановых, полиеновых и алкилциклопентадиеновых углеводородов.

По результатам проведенных исследований предложена общая схема направлений образования целевых и побочных продуктов в ходе алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах.

**ROLE OF THE SOLVENT IN THE REACTIONS OF HYDROGENATION OF  
SUBSTITUTED NITRO- AND AZOBENZENES****Lefedova O.V., Ulitin M.V., Lukin M.V., Smirnova I.V.**

Ivanovo State Chemico-Technological University, Ivanovo, Russia

E-mail: physchem@isuct.ru

**РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ  
ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРО– И АЗОБЕНЗОЛОВ****Лефедова О.В., Улитин М.В., Лукин М.В., Смирнова И.В.**

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: physchem@isuct.ru

Известно, что природа и состав растворителя определяют скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации. Растворитель как компонент жидкофазных каталитических систем участвует в формировании поверхностных активированных комплексов в ходе промежуточных взаимодействий, изменяет энергетическое состояние активных центров поверхности катализатора и реагирующих веществ в результате их сольватации, оказывает влияние на растворимость, скорость стадий диффузии и т.п. Во многих случаях целенаправленным варьированием природы и состава растворителя можно достичь тех же параметров активности и селективности жидкофазных каталитических систем, что и при использовании многокомпонентных катализаторов сложного состава.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что характер зависимости скоростей и констант скоростей реакций гидрогенизации замещенных нитро– и азобензолов от состава бинарных растворителей алифатический спирт–вода обусловлен главным образом изменением сольватации гидрируемых соединений. Экспериментально доказано наличие линейной корреляции между кинетическими параметрами реакций гидрогенизации, теплотами сольватации или переноса растворенных веществ и батохромными сдвигами  $K$ –полос поглощения в электронных спектрах, которые являются характеристиками сольватационных взаимодействий. Линейная взаимосвязь скоростей гидрогенизации, теплот сольватации поверхности скелетного никеля и донорных чисел индивидуальных растворителей свидетельствуют о том, что именно специфическая сольватация гидрируемых соединений и активных центров поверхности определяет скорости гидрогенизации, а также экстремальный

## ОР-II-13

характер зависимости констант скоростей реакций на равнодоступной поверхности от состава бинарных растворителей спирт–вода. Данные адсорбционно–калориметрических измерений показали, что влияние растворителя на закономерности адсорбции водорода поверхностью скелетного никеля заключается в количественном перераспределении величин адсорбции индивидуальных форм адсорбата, и обосновали взаимосвязь характеристик адсорбционных состояний водорода со скоростью и селективностью реакций жидкофазной гидрогенизации. Поэтому растворитель можно использовать как эффективное средство управления свойствами жидкофазных каталитических систем.

Результаты исследований кинетики реакций гидрогенизации замещенных нитрохлорбензолов и 2–нитроазобензолов показали, что варьированием природы и состава растворителя можно регулировать селективность реакций гидрогенизации в широких пределах. Так, в реакциях дегалоидирования хлораминобензолов наиболее активны прочносвязанные атомарные формы водорода, величины адсорбции которых существенно снижаются с ростом кислотности среды. Данные адсорбционных исследований позволили выбрать оптимальный состав растворителя, который обеспечил интегральную селективность скелетного никеля в реакции гидрогенизации замещенных нитрохлорбензолов по хлораминам не ниже 99 % и 2–нитроазобензолов по 2Н–бензтриазолам не менее 85 %.

Отличительной особенностью реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных 2–нитроазобензолов является наличие в схемах химических превращений в ходе реакций гидрогенизации гомогенно–каталитических стадий. Было установлено, что триазольный цикл образуется в результате гомогенной перегруппировки промежуточных продуктов гидрогенизации. Большинство гомогенных стадий протекает по механизму реакций кислотно–основного типа, в которых растворитель может выступать в качестве катализатора. Результаты исследований кинетики гомогенных превращений промежуточных продуктов позволили раскрыть основные причины влияния природы и состава растворителя на скорость и направление стадий химических превращений замещенных 2–нитроазобензолов.

**KINETICS AND MECHANISM OF PHOSPHORUS AND PHOSPHIDE OXIDATIVE  
ALCOXYLATION IN THE PRESENCE OF FeX<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> CATALYTIC SYSTEM**

**Polimbetova G.S., Aleshkova M.M., Ibraimova Zh.U., Borangazieva A.K.,  
Bugubaeva G.O.**

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry  
MS&HE RK, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: orgcat@nursat.kz

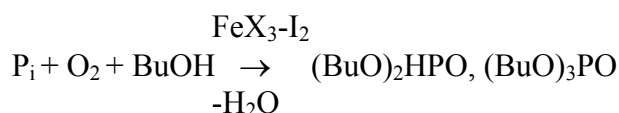
**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ  
ФОСФОРА И ФОСФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ FeX<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>**

**Полимбетова Г.С., Алешкова М.М., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К.,  
Бугубаева Г.О.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
Алматы, Казахстан  
E-mail: orgcat@nursat.kz

Повышенные экологические и экономические требования к технологическим процессам, наряду с возрастающей потребностью в фосфорорганических производных, стимулируют поиски альтернативных, экологически безопасных способов получения ценных фосфорорганических соединений (ФОС). Традиционные технологии ФОС основаны на использовании хлоридов и оксихлоридов фосфора с последующим замещением атомов хлора на различные функциональные группы, сопровождающимся выделением токсичных, трудноутилизуемых хлорсодержащих соединений.

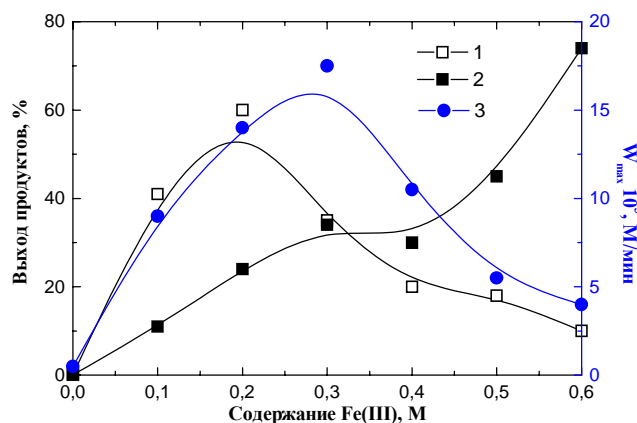
Нами впервые использован каталитический подход для промотирования органических реакций красного фосфора, фосфина и фосфидов переходных металлов, позволяющий осуществить замену токсичного окислителя (хлора) на безвредный кислород воздуха. Ранее нами была показана возможность осуществления реакции окислительного алкоксилирования P<sub>n</sub>, PH<sub>3</sub>, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (P<sub>i</sub>) в присутствии комплексов Cu(II) и Fe(III) [1, 2]. В данном материале мы представляем результаты, полученные при использовании новой полифункциональной каталитической системы на основе FeX<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> (X = Cl, Br, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>), позволяющей с высокой скоростью и селективностью проводить реакцию.



Каталитические реакции окислительного P-O сочетания фосфора и фосфидов с бутанолом изучены методами химического моделирования, кинетики, редокс-потенциометрии, ГЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР <sup>31</sup>P- спектроскопии. В оптимальных условиях суммарный выход эфиров фосфора составляет 80-100 %.

## ОР-II-14

Найдено, что при использовании смешанной каталитической системы происходит сверхаддитивное увеличение скорости реакций и выхода фосфорорганических продуктов по сравнению с этими параметрами в присутствии индивидуальных компонентов (Рис.). Для реакции с участием красного фосфора максимум приходится на соотношение  $\text{FeX}_3/\text{I}_2 \sim 1-3$ , для реакции с участием фосфидов  $\sim 10-15$ .



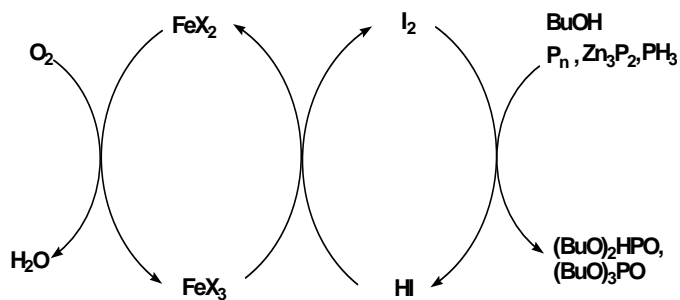
**Рис.** Диаграмма зависимости выхода продуктов (1 –  $(\text{BuO})_3\text{PO}$ ; 2 –  $(\text{BuO})_2\text{HPO}$ ) и скорости реакции (3) от соотношения компонентов катализатора в системе  $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{-BuOH-FeCl}_3\text{-I}_2$  ( $\text{I}_2=0 \div 0,06 \text{ М}$ ,  $60^\circ$ ).

Смешанный катализатор  $\text{FeX}_3\text{-I}_2$  проявляет синергические свойства. Без йода в спиртовых растворах  $\text{FeX}_3$ , кислород окисляет  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  до диалкилфосфитов с незначительными скоростями, а с  $\text{P}_n$  и  $\text{PH}_3$  не реагирует. В спиртовых растворах йода формируются в основном алкилиодиды и неорганические кислоты фосфора. Использование смешанной каталитической системы меняет направление процесса и позволяет осуществить реакцию окислительного Р-О-сочетания фосфора и его производных до эфиров фосфора (III, V).

Анализ литературных данных, общие кинетические закономерности реакций окислительного алкоксилирования фосфора и фосфидов и идентичность фосфорорганических продуктов позволили нам предложить единый редокс-механизм реакции. Процесс протекает через ключевые стадии: восстановления  $\text{I}_2$  фосфором, фосфидами до  $\text{HI}$  с образованием фосфорорганического продукта и окисления  $\text{HI}$  кислородом. Катализ в присутствии смешанной системы  $\text{I}_2/\text{FeX}_3$  осуществляется за счет распределения функций между компонентами катализатора и протекания реакции по термодинамически более выгодному маршруту. Йод является ответственным за реакцию окислительного алкоксилирования фосфора и фосфидов до эфиров фосфора (III, V).

Второй компонент каталитической системы играет роль окислителя выделяющегося иодоводорода. Каталитический цикл замыкается в результате реокисления  $\text{FeX}_2$  кислородом.





На основании полученных экспериментальных данных и предложенного отдельного редокс-механизма методом стационарных концентраций выведено кинетическое уравнение реакции:

$$W_{\max} = \frac{k_b[P_i][BuOH][I_2] \cdot k_{ок}[FeX_3][O_2]}{k_{ок}[FeX_3][O_2] + k_b[P_i][BuOH]}$$

Анализ кинетических и активационных параметров реакции, вычисленных путем графического решения уравнения, показывает, что фосфорилирующие агенты по активности в реакции окислительного Р-О-сочетания со спиртами располагаются в следующий ряд: P<sub>n</sub> < Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> < PH<sub>3</sub>. Значения k<sub>ок</sub> для всех фосфорилирующих агентов близки между собой. Это позволяет заключить, что именно I<sub>2</sub> является ответственным за окисление P<sub>i</sub> и подтверждает правильность предложенного отдельного редокс-механизма. Ключевые стадии характеризуются отрицательными значениями энтропии активации, что свидетельствует о координационном механизме этих реакций (Табл.).

**Таблица.** Кинетические и активационные параметры реакций окислительного Р-О сочетания фосфора и фосфидов в спиртовых растворах I<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>

P <sub>i</sub>	T, °C	k <sub>b</sub> , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·мин	k <sub>ок</sub> , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·мин	E <sup>‡</sup> , кДж/моль	-ΔS <sup>‡</sup> , Дж/моль·К
P <sub>n</sub>	80	3·10 <sup>-2</sup>	70	80	26
Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	60	6·10 <sup>-2</sup>	10	43	103
PH <sub>3</sub>	50	2.2	-	15	<b>248</b>

Таким образом, разработана новая эффективная каталитическая система FeX<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> реакций окислительного алкоксилирования фосфора и фосфидов, предложен стадийный механизм процесса.

Литература:

- 1 Дорфман Я.А., Алешкова М.М., Полимбетова Г.С. и др. *Усп. хим.* **1993**. 62. №9. С.928.
- 2 Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С., Алешкова М.М. и др. *ЖФХ.* **2004**. 78. №8. С.1443.

## RECENT ADVANCES IN METAL CATALYZED ASYMMETRIC SULFOXIDATIONS

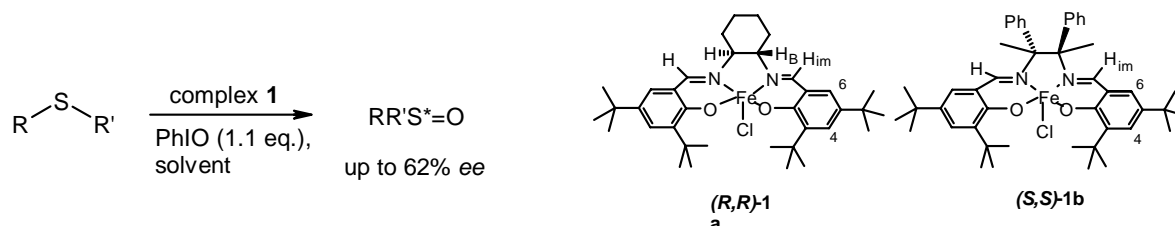
**Bryliakov K.P., Nuzhdin A.L., Talsi E.P.**

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, Russia

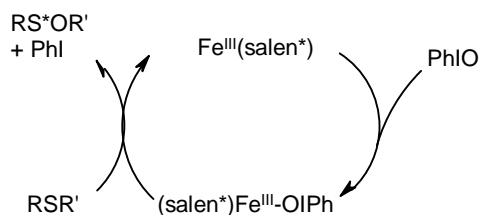
E-mail: bryliako@catalysis.ru

In the past two decades, chiral sulfoxides have been finding increasing use, reflecting the growing interest both in convenient auxiliaries in asymmetric synthesis and products with biological properties containing a chiral sulfinyl group. Until now, modified Sharpless systems (based on  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ /diethyl tartrate combinations) have been regarded as the most effective sulfoxidation systems. However, they suffer from low turnover numbers (10-20 mol.-% of the catalyst required), low chemoselectivity and the need in relatively expensive alkylhydroperoxides as oxidants. In this paper, we describe novel routes to attain chiral sulfoxides via catalytic oxidation reactions.

Recently, we have proposed a  $[(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}]$  based catalytic system for stereoselective oxidation of alkyl aryl sulfides [1].

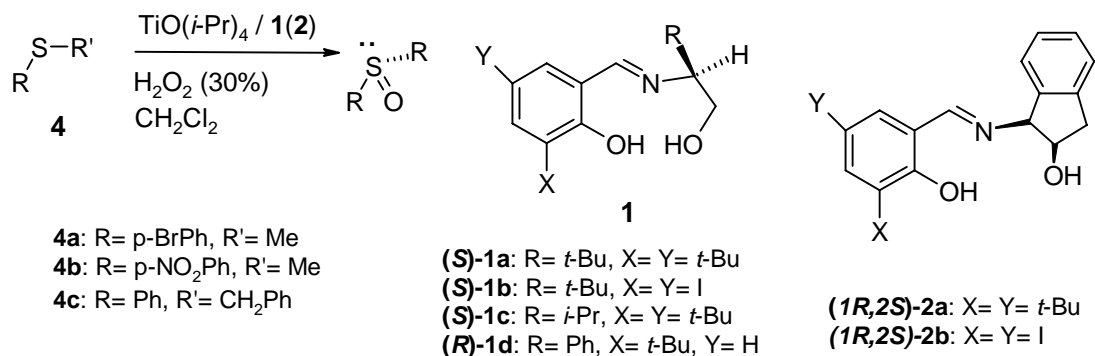


The catalytically active species has been detected by  $^1\text{H}$  NMR at low temperature (-20 to 0 °C). After shaking of complex **2** with PhIO in  $\text{CDCl}_3$  upon cooling, formation of a new Fe(III) complex is observed, although no PhI can be seen by  $^1\text{H}$  NMR. Thus, the intermediate is apparently a iodosylbenzene-iron(III)(salen) complex. Its concentration decreases after addition of sulfides and can be restored by the addition of extra PhIO. The catalytic cycle for  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})$  catalyzed sulfide oxidation has been proposed.



Another catalytic system to be reported is based on titanium(IV) complexes with tridentate Schiff base ligands derived from chiral aminoalcohols [2]. It has been found to be

capable of asymmetric oxidation of prochiral sulfides by 30 % aqueous hydrogen peroxide with over 90 % yield and 60 % *ee*, the catalyst performing up to 100 turnovers. The conditions are very simple: the active catalyst is formed in situ from  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  and chiral ligand **2** (1.25-1.5 equiv.), and the reaction can be performed in open vessel without precautions.



The kinetics of the catalytic reaction has been followed by <sup>1</sup>H NMR. The nature of possible intermediates is discussed.

The third interesting system employs a homochiral porous coordination polymer  $\{[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{L-lac})(\text{dmf})]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  recently synthesized from zinc with L-lactic acid and terephthalic acid [3]. Surprisingly, the 3D zinc containing framework has been shown to catalyze size-selective (but stereorandom) oxidation of sulfides by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or urea hydroperoxide. Furthermore, it is capable of enantioselective sorption of the resulting sulfoxides that gives an opportunity of size-selective catalytic oxidation of thioethers by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and enantioselective separation of the products in one-pot process.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 03-03-32009. BKP thanks ROSNAUKA agency for the financial support, project 2005-PII-111.0/004/171.

#### References:

- 1 K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Angew. Chem. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 43 (2004) 5228.
- 2 K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, submitted.
- 3 D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, K. Kim, *Angew. Chem. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* to be published in 2005.

**HALIDE-FREE CARBONYLATION OF DIMETHYL ETHER. STUDY OF SUPERACID AND CATALYTIC PROPERTIES OF Rh/Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> SYSTEMS**

**Volkova G.G., Plyasova L.M., Budneva A.A., Paukshtis E.A., Maksimovskaya R.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: ggvolkova@catalysis.nsk.su

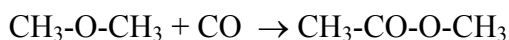
**БЕЗГАЛОГЕННОЕ КАРБЕНИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА. ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРКИСЛОТНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Rh/Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> СИСТЕМ**

**Волкова Г.Г., Плясова Л.М., Буднева А.А., Паукштис Е.А., Максимовская Р.И.**

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: ggvolkova@catalysis.nsk.su

В настоящее время более 60% уксусной кислоты производится путем карбонилирования метанола в жидкой фазе на гомогенном родиевом катализаторе с метилиодидом в качестве промотора. Разработка гетерогенного катализатора прямого карбонилирования диметилового эфира (ДМЭ) в метилацетат позволит значительно улучшить экологические и экономические показатели процесса за счет исключения метилиодида, проведения реакции в газовой фазе и замены метанола на ДМЭ.



В Институте катализа СО РАН для реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ предложены эффективные гетерогенные катализаторы на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополиоксидной кислоты с добавками родия [1-3], их активность на порядок превышает известную в литературе [4].

Ключевой стадией реакции является активация связи С-О (энергия связи 350 кДж/моль) в молекуле ДМЭ, что происходит на поверхности катализаторов с сильными кислотными центрами, которые часто называют «суперкислотными» катализаторами. Реакция карбонилирования спиртов или эфиров на известных кислотных катализаторах, например, цеолитах с добавками родия, идет только в присутствии промотора - метилиодида [5], энергия связи С-И в молекуле метилиодида составляет 240 кДж/ моль.

Целью данного исследования было установление природы суперкислотных и уникальных каталитических свойств кислых цезиевых солей.

Систематическое исследование каталитических и физико-химических свойств оксидных систем состава  $Rh/Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$  ( $1.5 \leq x \leq 2$ ) позволило идентифицировать активные центры катализатора. Установлено, что в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат принимают участие два вида центров:

- сильные брэнстедовские кислотные центры (БКЦ);
- карбонильные комплексы родия:  $Rh(CO)_2^+$ ,  $Rh_2(CO)_3$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$ .

В то же время, изменение концентрации БКЦ и величины удельной поверхности в зависимости от состава кислой цезиевой соли не давало объяснения, почему соли состава Cs1.5 и Cs 2 показывают максимальную активность, а Cs1.0 и Cs 2.5 мало активны в данной реакции (Рис.1-3).

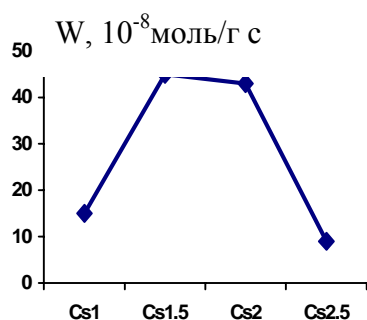


Рис. 1. Зависимость скорости образования метилацетата от состава Cs соли



Рис. 2. Зависимость концентрации БКЦ от состава Cs соли

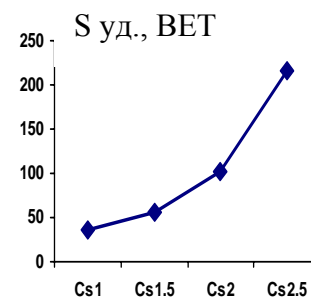


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности катализаторов от состава Cs соли

Для того чтобы понять изменение активности катализаторов в зависимости от состава кислой цезиевой соли, методами РФА и ЯМР исследованы особенности формирования фазового состава кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой ГПК.

Установлено, что:

- в области составов Cs1-Cs2.5 наблюдается образование двух фаз – кислой цезиевой соли и кислоты;
- кислые цезиевые соли имеют состав Cs2.1-Cs2.7, средние соли состава Cs1-Cs1.5 не образуются, размер первичных частиц 80-100Å. Количество цезия, введенного в систему  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ , определяет удельную поверхность катализаторов.

## ОР-II-16

- ГПК находится на поверхности Cs фазы, которая является носителем, количество ГПК практически точно совпадает с активностью катализаторов (Таблица 1).

Таблица 1. Фазовый состав и активность катализаторов

Образец	Реальный состав кислой Cs соли	Скорость образования метилацетата, $10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
1%Rh/Cs <sub>1.5</sub> H <sub>1.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	<b>0.8H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Cs<sub>2.2</sub> H<sub>0.8</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	<b>0.78</b>
1%Rh/Cs <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	<b>0.5H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Cs<sub>2.5</sub> H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	<b>0.42</b>

Таким образом, высокая активность кислых цезиевых солей составов Cs<sub>1.5</sub> и Cs<sub>2.0</sub> обусловлена как минимум двумя факторами: высокой поверхностью и особенностями фазового состава. Кислые цезиевые соли являются двухфазными системами, состоящими из фазы кислой цезиевой соли с большим содержанием цезия по отношению к исходному составу и фазы гетерополикислоты, которая располагается на поверхности цезиевой соли. Установлено, что количество ГПК на поверхности Cs фазы хорошо согласуется с активностью катализатора. Этот результат позволяет объяснить суперкислотные и уникальные каталитические свойства кислых цезиевых солей фосфорвольфрямовой кислоты в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ.

### Литература:

1. Г.Г.Волкова, Л.Е. Пиндюрина, Л.С.Егорова, Т.М.Юрьева, В.А.Лихолобов, Патент России № 2170724 (2001).
2. G.G.Volkova, L.M. Plyasova, A.N. Salanov, G.N. Kustova, T.M.Yurieva and V.A.Likholobov, Catal.Lett. 80 (2002) 175.
3. G.G. Volkova, L.M. Plyasova, L.N. Shkuratova, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis, M.N. Timofeeva, V.A. Likholobov, Stud. Sur. Sci. Catal. 147 (2004) 403.
4. W.R.Wegman, European Patent 0353 722 (1989).
5. Нефедов Б.К., Джапаридзе Р.В., Мамаев О.Г., Сергеева Н.С., Изв. АН СССР, Сер.хим. (1979) 379.

**MECHANISM OF ETHYLENE METHOXYCARBONYLATION REACTION  
CATALYZED BY PALLADIUM(II) COMPLEXES  
WITH 1,1'-BIS(PHOSPHINO)METALLOCENES LIGANDS**

**Gusev O.V.**

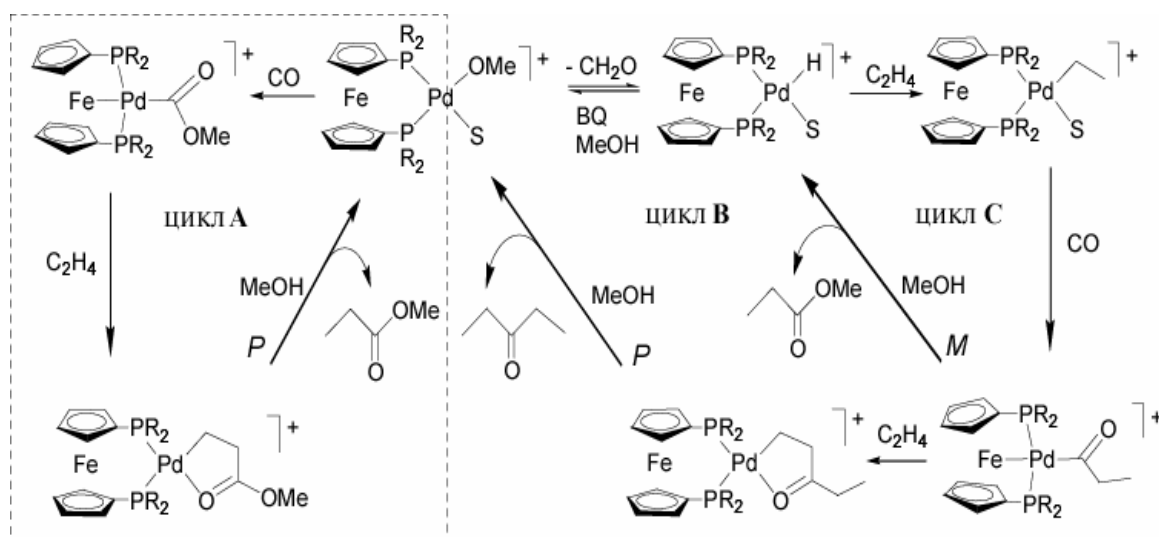
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia  
E-mail: gusev@ineos.ac.ru

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ МЕТОКСИКАБОНИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА,  
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ(II)  
С 1,1'-БИС(ФОСФИНО)МЕТАЛЛОЦЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

**Гусев О.В.**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва  
E-mail: gusev@ineos.ac.ru

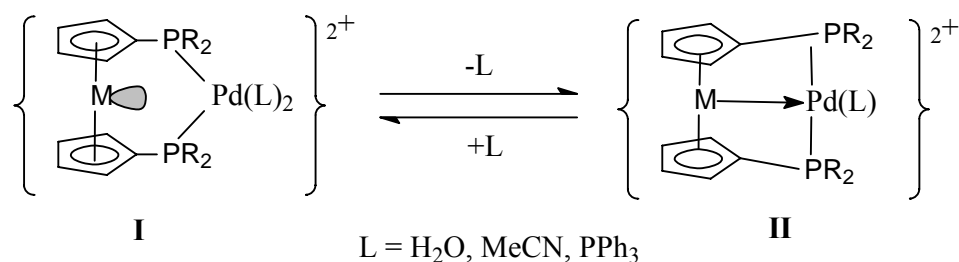
Комплексы палладия(II) с 1,1'-бис(фосфино)металлоценовыми лигандами представляют собой катализаторы процессов чередующейся сополимеризации и алкоксикарбонилирования этилена различной степени активности. Лучшими катализаторами сополимеризации являются комплексы палладия с  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2)_2\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), активность этих соединений даже несколько выше, чем у стандартных катализаторов  $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ <sup>1</sup>. Механизм реакции, включающий гидридный, метоксильный и  $\beta$ -хелатный интермедиаты, представлен на схеме:



<sup>1</sup> C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, S. Parisel, E. Passaglia, F. Ciardelli, O.V. Gusev, A.M. Kal'sin, N.V. Vologdin *Organometallics*, **2005**, *24*, 1018

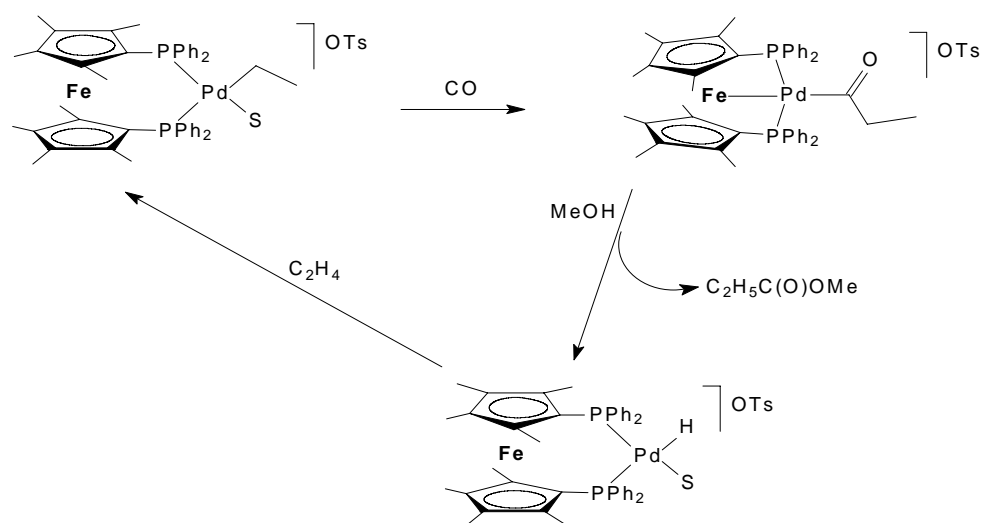
## ОР-II-17

Особенностью лигандов с металлоорганическими фрагментами является скрытая возможность к увеличению числа занимаемых ими координационных мест и изменению конфигурации атомов фосфора.



Аналогичная ситуация может реализоваться при увеличении стерического объема лигандов L и заместителей у атомов фосфора R, и при увеличении электроннодонорных свойств металлоциклических фрагментов или при увеличении электроноакцепторных свойств атома палладия.

Найдено, что образование интермедиатов типа II приводит к образованию ацильных соединений, которые в условиях проведения реакции быстрее подвергаются метанолизу, чем присоединяют следующую молекулу этилена, и продуктом реакции является метилпропионат.



Особый интерес представляет случай 1,1'-бис(диизопропилфосфино)ферроцена, т.к. при использовании этого соединения была получена смесь метилпропионата и диэтилкетона с селективностью 99%, что свидетельствует о том, что реакции  $\kappa^3$ -P,P,Fe ацильного интермедиата (схема 1, цикл С) с метанолом (метанолиз) или с этиленом (миграционное внедрение) происходят с близкими скоростями, а скоростью определяющей стадией является разрыв связи железо-палладий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 03-03-32471.



**MECHANISM OF LIQUID-PHASE CATALYTIC OXIDATION OF n-BUTYLENES  
TO METHYLETHYLKETONE**

**Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

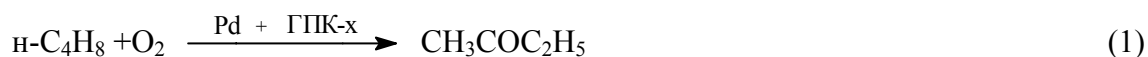
**МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
n-БУТИЛЕНА В МЕТИЛЭТИЛКЕТОН**

**Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В., Матвеев К.И.**

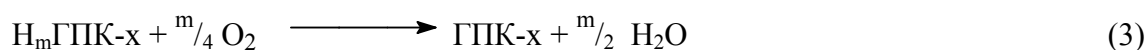
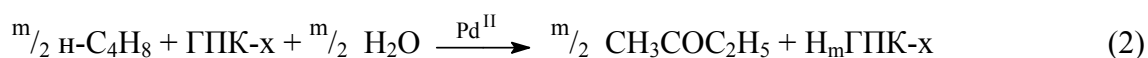
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

Метилэтилкетон (МЭК) используется в качестве универсального растворителя для красок, эмалей, полиуретановых покрытий. Он является депарафинизатором смазочных масел, обеспечивающим их морозостойкость, и сырьём для тонкого органического синтеза. Мировое производство МЭК превышает 1 млн. т в год, но в России он не производится.

Нами был предложен способ прямого каталитического окисления n-бутиленов в МЭК по реакции (1) с избирательностью более 97% [1].



Катализаторами этого процесса являются водные растворы комплекса палладия (II) и Mo-V-фосфорных гетерополикислот  $\text{H}_{3+x}\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$  (ГПК-х,  $2 \leq x \leq 6$ ) структуры Кеггина. Для обеспечения взрывобезопасности и улучшения селективности промышленный процесс (1) должен проводиться в два этапа в разных реакторах в условиях нестационарного катализа: 1-й этап – взаимодействие n-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> с раствором катализатора по реакции (2) с образованием восстановленной формы ГПК-х ( $\text{H}_m\text{ГПК-х} = \text{H}_{3+x+m}\text{P}^{\text{IV}}\text{V}_{x-m}\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$ ; m – степень восстановления H<sub>m</sub>ГПК-х или число электронов, полученных молекулой ГПК-х); 2-й этап – регенерация окисленной формы ГПК-х кислородом по уравнению (3).



## ОР-II-18

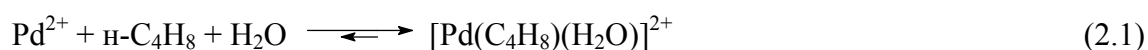
Исследование кинетики и механизма реакции (2) позволили получить кинетическое уравнение её скорости (А) [2]:

$$W_2 = k_2 \cdot [\text{Pd}]^{0.66} \cdot [\alpha\text{-C}_4\text{H}_8] \quad (\text{А})$$

Из полученных данных следует, что реакция (2) состоит из стадий (2.4)–(2.6), в ходе которых  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  окисляется комплексом  $\text{Pd}_2^{2+}$  в МЭК, а ГПК-х окисляет восстановленный палладий в  $\text{Pd}_2^{2+}$ :



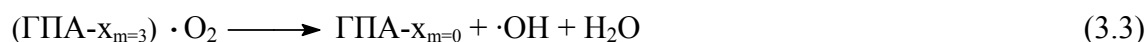
Им предшествуют быстрые стадии (2.1)–(2.3), формирующие активный комплекс  $\text{Pd}_2^{2+}$ .



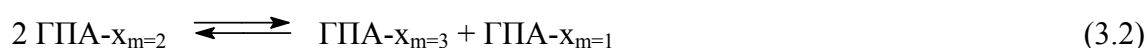
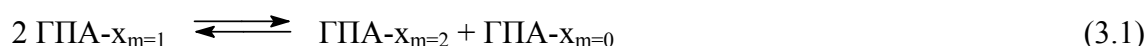
Реакция (3) тоже является многостадийной. При  $m > 2.0$  её энергия активации мала ( $E_a \sim 10$  кДж/моль), а скорость выражается простым кинетическим уравнением (Б):

$$W_3 = k_3 \cdot [\text{ГПА-х}_{m \geq 3}] \cdot [\text{O}_2] \quad (\text{Б}),$$

где ГПА-х<sub>m ≥ 3</sub> – гетерополианион со степенью восстановления  $m \geq 3$ . В ходе реакции (3) образуются промежуточные комплексы анионов ГПА-х<sub>m</sub> ( $\text{H}_{x+m-1}\text{PV}^{\text{IV}}_m\text{V}^{\text{V}}_{x-m}\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}^{4-}$ ) с кислородом, в состав которых входит 3 или 4 атома ванадия (IV) [3]. Распад этих комплексов (3.3) с передачей, например, трёх электронов на молекулу  $\text{O}_2$  является лимитирующей стадией реакции (3) при высоких значениях  $m$ .



При малых величинах  $m$  ( $m < 2$ ) концентрация анионов ГПА-х<sub>m ≥ 3</sub> мала, и они образуются только путём эндотермичных реакций диспропорционирования (3.1) и (3.2):



Образование ГПА-х<sub>m=3</sub> при  $m < 2$  определяется совокупностью этих двух реакций, определяющих скорость основной реакции (3). Кинетические закономерности при этом сильно усложняются, а  $E_a$  становится переменной величиной, быстро возрастающей при уменьшении  $m$  [3]. С изменением  $m$  сильно меняется химический состав

катализатора и его реакционная способность. Вследствие этого существенно меняется вид кинетического уравнения реакции (3) [3]. С повышением температуры и давления  $O_2$  глубина протекания реакции (3) возрастает [4].

Производительность катализатора (Pd + ГПК-х) в процессе (2) + (3) определяется числом атомов ванадия (х) в молекуле ГПК-х и концентрацией ГПК-х.

Катализаторы на основе водных растворов ГПК-х структуры Кеггина ( $x \geq 4$ ) были недостаточно гидролитически и термически устойчивы. Значительно устойчивее оказались разработанные нами для промышленного использования катализаторы с модифицированными составами растворов ГПК-х', которые отвечают брутто-формуле  $H_aP_zMo_yV_{x'}O_b$ , где  $1 \leq z \leq 3$ ;  $8 \leq y \leq 16$ ;  $1 \leq x' \leq 12$ ;  $a = 2b - 6y - 5(x'+z)$ ;  $40 \leq b \leq 89$  [5]. Высокovanадиевые катализаторы (Pd + ГПК-х') оказались также значительно производительнее известных катализаторов (Pd + ГПК-х). Механизмы реакций (2) и (3) с участием катализаторов (Pd + ГПК-х') совпадают с соответствующими механизмами для катализаторов (Pd + ГПК-х).

#### Литература:

- 1 Pat. 826603, Belgium, 1975. / Matveev K.I., Shitova N.B., Pai Z.P. et al. – 27 p.
- 2 Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // React. Kin. Cat. Letters –2003, V.80, N.1, P.171-180.
- 3 Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ – 2005, Т. 46, № 3, с. 380-389.
- 4 Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности 2005, № 2, с.17-25.
- 5 Патент № 2230612, 2004, Россия / Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. // Изобретения – 2004 – № 17, II часть, с. 389.

**Mo-V-PHOSPHORIC HETEROPOLY ACIDS AS CATALYSTS IN SYNTHESSES OF  
E AND K VITAMINS**

**Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

**Mo-V-ФОСФОРНЫЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ - КАТАЛИЗАТОРЫ В  
СИНТЕЗАХ ВИТАМИНОВ Е И К**

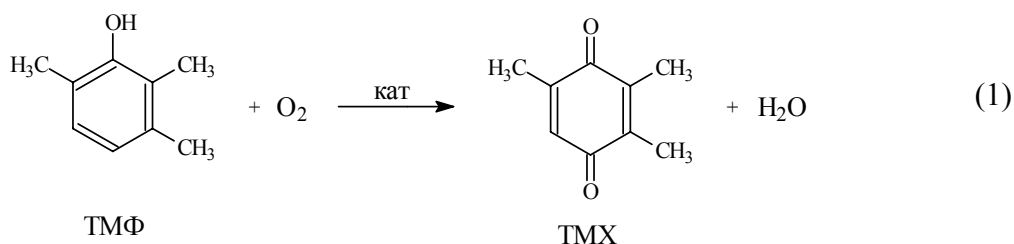
**Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В., Матвеев К.И.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

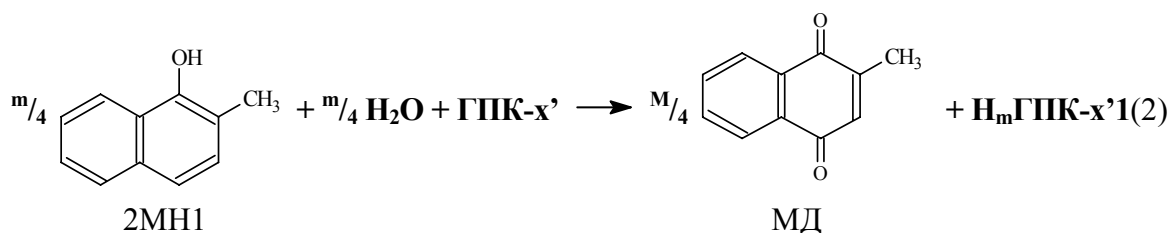
Витамины групп К и Е играют важную роль в жизнедеятельности организма и широко используются в медицине при лечении и профилактике различных заболеваний. Эти витамины используются в животноводстве для повышения продуктивности сельскохозяйственных животных, а витамин Е находит применение также в парфюмерной промышленности.

Большинство витаминов группы К являются пара-хинонами, которые, как правило, получают некаталитически с использованием сильных окислителей. В частности, основным способом промышленного получения витамина К<sub>3</sub> (2-метил-1,4-нафтохинон, менадион, МД) является окисление 2-метилнафталина хромовой смесью [1]. К недостаткам производства МД по такой технологии относится обилие сточных вод, содержащих токсичные соединения хрома, смолы и кислоты, низкая селективность целевой реакции (<50%) и дефицит сырья. Другой пара-хинон - 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон (ТМХ), являющийся полупродуктом в синтезе витамина Е, в промышленности получают окислением 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) в присутствии CuCl<sub>2</sub> [2] по реакции (1).

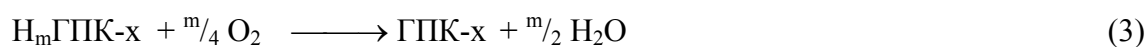


Основным недостатком такого процесса является хлорирование ТМХ и побочных продуктов в экологически опасные хлорорганические соединения, которые приходится выделять и обезвреживать.

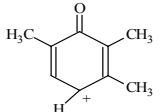
Нами разработаны новые способы получения ТМХ и МД по реакции (2) с использованием растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот (ГПК), являющихся высокоселективными (90-99%) катализаторами окисления алкилфенолов бензольного и нафталинового рядов в соответствующие пара-хиноны кислородом.



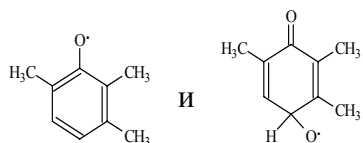
ГПК структуры Кеггина  $\text{H}_{3+x}\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$  (ГПК-x), традиционно используемые в качестве обратимо действующих окислителей, не позволили создать высокотехнологичные катализаторы для перечисленных процессов вследствие гидролитической неустойчивости их растворов. Поэтому нами были разработаны способы синтеза устойчивых модифицированных растворов высокованадиевых ГПК-x' ( $x' > 6$ ) некеггиновских составов, которые эффективно катализировали окисление алкилфенолов кислородом. В их присутствии окисление проводят в двухфазной системе (50-60°C), а регенерацию катализатора по реакции (3) осуществляют в отдельной стадии (160-190°C) под давлением  $\text{O}_2$ .



Избирательность катализатора ГПК-x' при окислении ТМФ в ТМХ определяется относительными скоростями основного и побочных превращений на отдельных этапах реакции (1). Эта реакция протекает через ряд элементарных стадий, включающих отрыв двух протонов и четырёх электронов от молекулы ТМФ с гидролизом

промежуточного карбокатиона . Если промежуточные радикалы

## ОР-II-19



успевают отдать свои электроны молекуле ГПК-х', то

образуется целевой продукт ТМХ. При замедлении передачи электронов на молекулу ГПК-х' увеличивается вероятность конденсации промежуточных радикалов с другими частицами с образованием высокомолекулярных побочных продуктов (смола). Поэтому в ходе реакции окислительный потенциал раствора ГПК-х' не должен опускаться ниже 0,8 В (относительно НВЭ).

Максимально повысить селективность катализатора удалось использованием первичных неразветвлённых спиртов, избирательно сольватирующих активные точки промежуточных радикалов и затрудняющих их реакции. Положительное влияние растворителей убывало в ряду: н-спирты > н-карбоновые кислоты > их сложные эфиры > кетоны > простые эфиры.

При окислении ТМФ в ТМХ (1) растворы ГПК-х' ( $x' > 6$ ) обеспечивают максимальную селективность (98-99%) и производительность (600-800 г ТМХ/л·ч) [3]. Эти показатели превосходят качества известных катализаторов получения ТМХ. Разработанный способ перспективен для *новой экологичной технологии* производства витамина Е.

Разработан новый способ получения МД окислением 2-метилнафтола-1 (2МН1) в присутствии модифицированных растворов ГПК-х' [4] по реакции (2) в двухфазной системе в атмосфере инертного газа. Максимальная селективность, равная 90%, достигается в присутствии добавок уксусной кислоты в водном растворе ГПК-х'. Лучшим органическим растворителем при получении 2МН1 оказался трихлорэтилен.

Полученные результаты легли в основу разработанной нами новой малоотходной технологии "Викасиб" синтеза витаминов группы К [4, 5]. По этой технологии наработаны опытные партии витамина К<sub>3</sub>, викасола (водорастворимой формы К<sub>3</sub>) и витамина К<sub>4</sub> (диацетата менадиола). Опытные партии прошли биологические испытания на сельскохозяйственных предприятиях (птицеводство, свиноводство, кролиководство и др.). По результатам успешных биологических испытаний, получен *сертификат*, разрешающий применение викасола в животноводстве в качестве добавок в корма животных.

## Литература:

- 1 Шнайдман Л.О. Производство витаминов. 2-е изд. – М.: Пищепромиздат, 1973 – С. 330-335.
- 2 Bockstiegel B., Hoercher U., Laas H. Process for the preparation of 2,3,5-trimethyl-p-benzoquinone // Patent EP 0475272, 1992.
- 3 Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Способ получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона и катализатор для его осуществления // Патент РФ № 2165406, 2001.
- 4 Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона и катализатор для его осуществления // Патент РФ № 2162837, 2001.
- 5 Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. // Химическая пром-сть - 1996 - №3 - С.173-179.

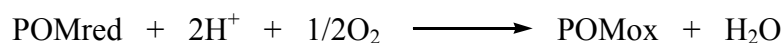
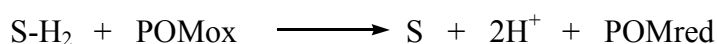
**OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS CATALYZED BY  
POLYOXOPHOSPHOVANADOMOLYBDATE  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$  : MECHANISTIC  
INSIGHTS**

**Khenkin A.M.**

Department of Organic Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel 76100  
E-mail: alex.khenkin@weizmann.ac.il

Better understanding of homogeneous catalytic oxidation by molecular oxygen is fundamental to the design and functioning of green catalysts for selective oxidation. Among such catalysts, polyoxometalates (POM) constitute a large and growing class of cluster-anions, whose compositions, structures, and key properties are readily modified at the molecular level. One fundamental problem in the catalytic oxidation is that most homogeneous catalysts are partly organic in nature and thus thermodynamically unstable with respect to  $CO_2$  and  $H_2O$  in the presence of  $O_2$  whereas polyoxometalates remaining resistant to oxidative degradation. Although many types of polyoxometalate-catalyzed reaction are being reported, one compound that has been catalytically active in many liquid-phase reaction with molecular oxygen has been the mixed agenda phosphovanadomolybdate,  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ . This compound catalyze oxidative dehydrogenation of dienes, alcohols, amines and phenols according to Scheme 1:

Scheme 1



In these cases, the substrates are oxydehydrogenated but not oxygenated.

In this presentation will be reported of our finding that vanadium containing POM  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$  can activate C-H bonds in aromatic and alkylaromatic compounds and oxygenate such substrates by a Mars - van Krevelen type mechanism. It will be also shown and discussed the evidence for the activation of the hydrocarbon substrate by electron transfer, including observation of reaction intermediates, and present some insight on the oxygen-transfer step from the polyoxometalate to the activated hydrocarbon [1].



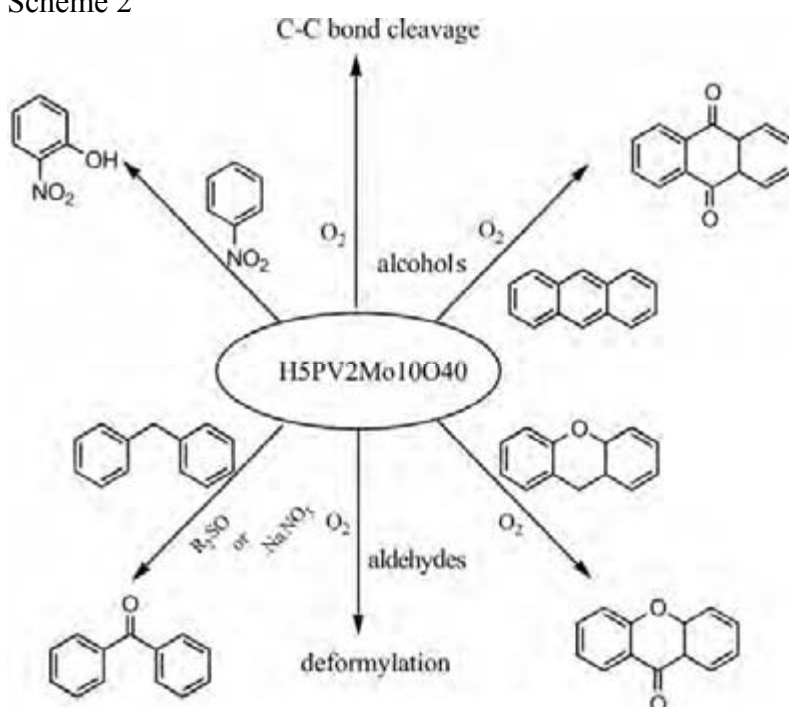
Surprising is the finding that  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$  catalyzed the selective aerobic oxygenation of nitrobenzene to 2-nitrophenol. Kinetic experiments together with isotope studies indicated the possibility of initial formation of a radical intermediate formed through an intramolecular regioselective process and oxidation [2].

Similar, such intramolecular process leads to formation of radical intermediates in primary alcohols and aldehydes aerobic oxidation in the presence of  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$  which cause C-C bond cleavage in alcohols and oxidative deformylation of aldehydes.

The mild oxidants such as nitrate salts or sulfoxides were activated in the presence of  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$  and yield selective oxidation of alkylarenes. As evidenced by IR and NMR spectroscopy initially oxidants reacted with  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$  catalyzed to yield an active intermediate. In an electron-transfer reaction this intermediate reacts with the alkylarene substrate to yield a radical-cation based donor – acceptor intermediate. The reaction mechanism is supported by the correlation of the reaction rate with the ionization potential of substrates, kinetic isotope effect and the reaction order in the catalyst [3].

All reactions presented are summarized in Scheme 2:

Scheme 2



#### References:

- 1 A.M. Khenkin, L. Weiner, Y. Wang, R. Neumann *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8531-8542
- 2 M. Khenkin, L. Weiner, and R. Neumann *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9988-9989
- 3 A.M. Khenkin, R. Neumann; *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6356-6362;  
A.M. Khenkin, R. Neumann; *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4198-4199.

**THE COMPLEX CATALYSTS BASED ON  $Cu^+/Cu^{+2}$  RED-OX SYSTEM IN THE REACTION OF INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF POLYHALOGENOLEFINIC ACIDS**

**Mikaelyan A.R.**

State Engineering University of Armenia (SEUA), Yerevan, Armenia  
E-mail: aramm@seua.am

**КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ  $Cu^+/Cu^{+2}$  РЕД-ОКС СИСТЕМЫ В РЕАКЦИЯХ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИГАЛОГЕНАЛКЕНОВЫХ КИСЛОТ**

**Микаелян А.Р.**

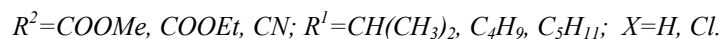
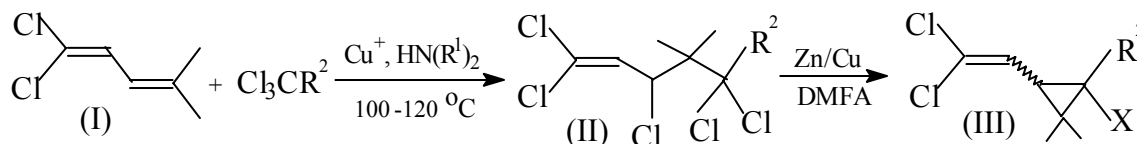
Государственный инженерный университет Армении (ГИУА), Ереван, Армения  
E-mail: aramm@seua.am

Функционально замещенные малые и средние карбоциклы часто встречаются в биологически активных молекулах и широко применяются в медицине и в сельском хозяйстве [1-3]. Разработка новых доступных методов синтеза таких циклов и изучение регио- и стереохимии процессов являются чрезвычайно важной задачей. Перспективной, на наш взгляд, является реакция внутримолекулярной циклизации производных полигалогеналкенов в присутствии комплексных катализаторов на основе переходных металлов [4]. В этом ряду особенный интерес представляет изучение реакции внутримолекулярной циклизации производных 2,2-дихлор-5-гексеновых кислот в производные циклобутан-1-карбоновой кислоты [5]. С практической точки зрения большое значение имеет поиск новых возможностей приложения этой реакции, особенно если учитывать ограниченность числа методов построения соединений с четырехчленными циклами.

Взаимодействие производных трихлоруксусной кислоты с различными 1,3-алкадиенами в присутствии соединений одновалентной меди в ацетонитриле приводит к образованию  $\alpha,\alpha$ -дихлоралкеновых кислот или соответствующих алкенилзамещенных  $\alpha,\alpha$ -дихлор- $\gamma$ -лактонов [6]. Было показано, что регионаправленность присоединения зависит от положения и характера заместителей в 1,3-сопряженной системе и образуются аддукты как 1,4- так и 1,2-присоединения. В случае применения 1,1-дихлор-5-метил-1,3-пентадиена (I), не содержащего концевой незамещенной винильной группы, взаимодействие протекает в присутствии каталитических количеств вторичных аминов и без применения растворителя ( $\tau_p=110$

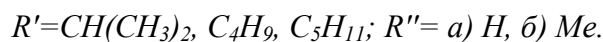
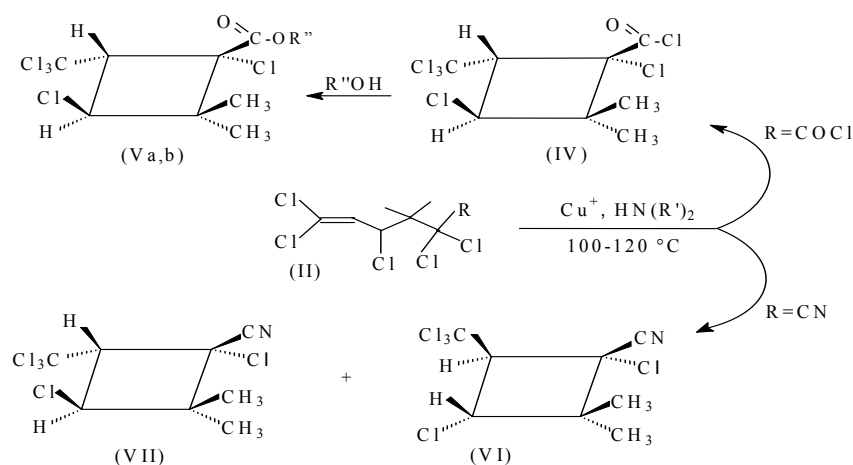
°С) [7]. Полученные 3,3-диметил-2,2,4,6,6-пентахлор-5-гексеновые кислоты (II) успешно применены в синтезе пиретроидов, схема 1.

СХЕМА 1



Предполагалось, что наличие в  $\alpha,\alpha$ -дихлоралкеновых кислотах (II) концевой гем-дихлорвинильной группы создаст хорошие предпосылки для региоспецифичного протекания процесса внутримолекулярной циклизации. Действительно, исследования показали, что при увеличении продолжительности реакции присоединения наряду с линейным аддуктом образуются и производные циклобутана (IV, VI, VII). Показано, что выделенные из реакционной смеси  $\alpha,\alpha$ -дихлор-5-гексеновые кислоты в присутствии аминных комплексов одновалентной меди подвергаются внутримолекулярной циклизации, приводя к соединениям циклобутанового строения, схема 2.

СХЕМА 2

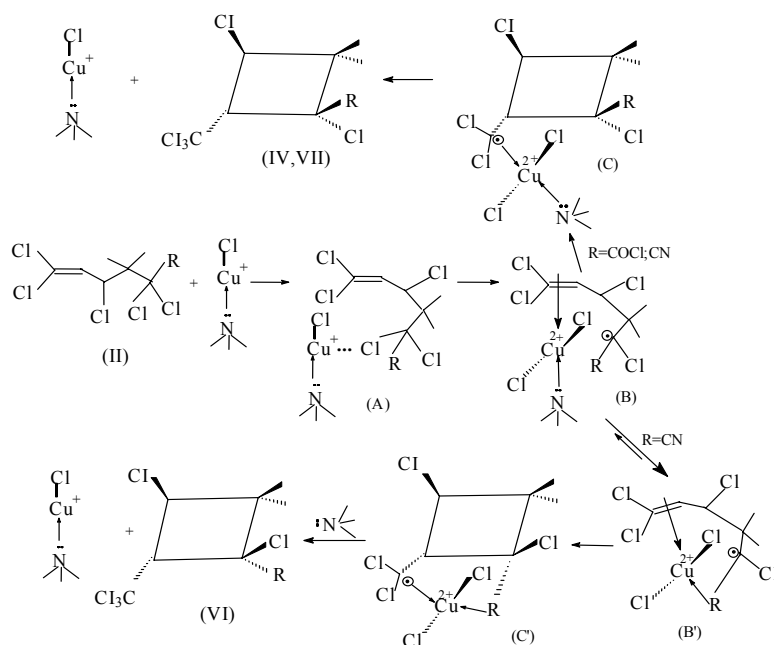


Из приведенной схемы видно, что реакция протекает как региоспецифично, так и стереоселективно. Циклический хлорангидрид IV посредством гидролиза и метанолиза превращен в соответствующую кислоту Va и в метиловый эфир Vb. Строение соединений циклобутанового ряда установлено на основании данных ЯМР анализа. Строение Va( $R'' = \text{COOH}$ ), Vb( $R'' = \text{COOMe}$ ), VI ( $R = \text{CN}$ ), было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа [5, 8].

## ОР-II-21

Было показано, что в условиях реакции циклизации ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{HN}(\text{R}')^2$ , 100-120 °C) изомеризация циклического нитрила VI в VII не наблюдается. Нетрудно заметить, что такое стереоконтролируемое течение процесса циклизации обусловлено различием функциональных групп в исходных  $\alpha,\alpha$ -дихлоралкеновых кислотах II. Наблюдаемое можно объяснить, учитывая, что закономерности реакции присоединения галогенсодержащих телогенов к ненасыщенным системам в присутствии соединений переходных металлов и различных растворителей (или соинициаторов) соответствуют принципу координационного катализа, согласно которому образованные радикалы находятся в координации или взаимодействии с металлическим центром. Согласно этим принципам в зависимости от природы лигандов (субстрата, аддента, растворителя, соинициатора), условий реакции, иона металла и изменения степени окисления последнего в течение реакции состав координационной сферы претерпевает изменение. Например цель достигается, если акт переноса электрона в окислении-восстановлении иона металла, и радикальное присоединение рассматривать как единый акт. Этот механизм учета полярности и нуклеофильно-электрофильных свойств взаимодействующих частиц нами приведен на схеме 3.

СХЕМА 3



В пользу предложенного механизма представляют дополнительные доказательства стереоизомерный состав продуктов циклизации  $\alpha,\alpha$ -дихлоралкеновых кислот аналогичного строения [9,10].

*Настоящая работа была поддержана Армянским национальным фондом науки и образования (ANSEF, Grant № NS 75-01, 2002 г. и Grant № 05-PS-chemorg-814-116, 2005 г.).*

## Литература:

- 1 Arlt D., Jautelat M., Lantsch R., Angew. Chem., 1981, В.93, Heft. 9, s. 719-740.
- 2 M. Voeykens, N. De Kimpe, K.A. Tehrani. J.Org.Chem., 1994, v.59, N 23, pp. 6973-6985.
- 3 Faust R., Angew. Chem. Int. Ed., 2001, vol. 36, N 4, pp. 481-482.
- 4 а) Т.К.Хайес, А.Д.Фрейер, М.Парвез, С.М.Вайнреб. J.Org.Chem., 1986, v.51, N 26, pp. 5501-5503; б) М.Л. Гарри, М.Парвез, С.М.Вайнреб. Tetrahedron, 1988, v.44, N 15, pp. 4671-4678; в) К.Н.Томас, Р.Виллани, С.М.Вайнреб. J.Am. Chem. Soc., 1988, v.110, N 16, pp.5533-5543; д) Д.С.Фелпс, Д.Е.Бергрейтер, Г.М.Ли, Р.Виллани, С.М.Вайнреб. Tetrahedron Letters, 1989, v.30, N 30, pp.3915-3918; е) М.Л.Гарри, С.М.Вайнреб. J.Org. Chem., 1990, v.55, N 4, pp.1281-1285.
- 5 Терзян С.С., Микаелян А.Р., Баданян Ш.О. Журн. структур. химии. 1998. Т. 39, N 1, с. 172-175.
- 6 а) Степанян А.Н., Микаелян А.Р., Овивян Э.М., Баданян Ш.О. Арм. хим. журнал. 1992. Т. 45, N3-4. с. 243-249; б) Зубрицкий Л.М., Старцев В.В., Петров А.А. Журн. орган. химии. 1994. Вып. 30, N 2, с. 181-186.
- 7 Баданян Ш.О., Степанян А.Н., Микаелян А.Р. и др. Журн. орган. химии. 1997. Вып. 33, N 1. с. 44-52.
- 8 Карапетян А.А., Микаелян А.Р., Григорян А.М., Баданян Ш.О. Журн. структур. химии. 2000. Т. 41, N 1, с. 201-206.
- 9 Карапетян А.А., Микаелян А.Р., Саргсян А.С. и др. Журн. структур. химии. 2001. Т. 42, N 2, с. 396-399.
- 10 А.А. Карапетян, Р.А. Тамазян, А.Р. Микаелян, А.М. Григорян, А.В. Варданян. "Рентгеноструктурное исследование нитрила 1, (Е)-3, (Е)-6-трихлор-3,6-диметилциклогептан-1-карбоновой кислоты и 2,5-диметил-2,5-дихлоргексана – продуктов взаимодействия 2,5-диметил-1,5-гексадиена с рихлорацетонитрилом". Журн. структур. химии. 2006, в печати.

**OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS BASED ON PEROXOPOLYOXOTUNGSTATES**

**Pai Z.P., Berdnikova P.V., Khlebnikova T.B., Tolstikov A.G.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: zpai@ catalysis.nsk.su

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОЛИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОКСОПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ**

**Пай З.П., Бердникова П.В., Хлебникова Т.Б., Толстиков А.Г.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: zpai@ catalysis.nsk.su

Межфазный катализ в двухфазных растворах является активно развивающимся направлением тонкого органического синтеза. В последние двадцать лет растущий интерес к этой области катализа во многом обусловлен созданием большого круга полиоксометаллатных (ПОМ) гомогенных катализаторов и открытием каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатов (ППОМ), применяемых в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми солями (ЧАС). Такие каталитические системы позволяют разрабатывать новые эффективные подходы к синтезу ряда практически ценных алифатических и ароматических эпоксидов, а также моно-, ди- и поликарбоновых кислот путем прямого окисления различных органических субстратов. В связи с этим, при использовании многокомпонентных систем на основе ППОМ для реализации промышленно значимых реакций окисления непредельных углеводородов необходимо детальное изучение механизма формирования активных каталитических комплексов.

Учитывая продолжающиеся споры по поводу структуры активных окисляющих частиц, участвующих в процессе окисления пероксидом водорода органических субстратов, уточним, что при пероксометаллатном механизме степень окисления иона металла не изменяется, и в отсутствие  $H_2O_2$  не происходит стехиометрического окисления. При протекании реакции по оксометаллатному пути степень окисления металла меняется, и в отсутствие  $H_2O_2$ , когда катализатор находится в окисленной форме, наблюдается стехиометрическое окисление [1]. В целом для переходных металлов являющихся: *относительно слабыми окислителями*, например, Mo(VI),

W(VI), Ti(IV), Re(VII), характерен пероксометаллатный механизм; *сильными окислителями*, находящимися в высших степенях окисления, например, Cr(VI), Mn(V), Os(VIII), Ru(VI), Ru(VII) наблюдается оксометаллатный механизм. Исключением является ванадий (V), который может катализировать реакцию окисления в зависимости от субстрата как по пероксометаллатному (эпоксидование олефинов), так и по оксометаллатному (окисление спиртов) механизму.

Поэтому при проведении исследований мы учли результаты работ исследовательских групп С. Venturello, Y. Ishii, Kazuhiko Sato и др. [2, 3], создавших данное направление и активно работающих в этой области, а именно, что при осуществлении синтеза катализатора *in situ* происходит образование смеси пероксокомплексов, различающихся по своей структуре. Как было показано [4], при осуществлении синтеза катализатора *in situ* с использованием в качестве предшественников ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) или ( $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), происходит образование смеси пероксокомплексов, различающихся по своей структуре, например, для пероксокомплексов вольфрама:  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ ,  $\text{Q}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{Q}_2\{\text{HPO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}$ . Эти комплексы были выделены и охарактеризованы ИК-, КР- и EXAFS-методами. Наибольшую каталитическую активность, по мнению большинства исследователей работающих в этой области, проявляет комплексный анион состава  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ . Поэтому отработка методик получения катализатора была направлена на синтез комплексов, содержащих именно этот анион, с использованием для синтеза ЧАС фтора и хлора. Основное преимущество выбранного нами подхода заключается в следующем. В отличие от приготовления в режиме *in situ* (когда все предшественники добавляются непосредственно в реакционную смесь, содержащую субстрат и окислитель), синтезируя катализатор предварительно с последующим использованием для жидкофазного окисления, можно, во-первых, синтезировать только наиболее активный анион  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , во-вторых, в реакционной смеси исключается присутствие галоид-ионов, которые вносятся с ЧАС.

В работе проведены исследования по выявлению наиболее активной каталитической системы в условиях межфазного катализа для осуществления окислительной трансформации циклических олефинов и ненасыщенных жирных кислот. Показано, что реакции окисления пероксидом водорода с разрывом двойной связи можно проводить с селективностью по основным продуктам не менее 80 % при 96-99 % конверсии.

## ОР-II-22

Таким образом, принимая во внимание, что реакции окислительного расщепления вышеуказанных субстратов с получением моно- и дикарбоновых кислот могут протекать в отсутствии растворителей, процессы становятся не только экономически, но экологически привлекательными.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект, №04-03-32425); Программы ОХНМ РАН (проект №4.6.2.) и Федеральной целевой научно-технической программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы (ФЦНТП, Гос. контракт №02.434.11.2026).*

### Литература:

- 1 Sheldon R.A. and other // *Catalysis Today*. 2000. Vol. 57. №1-2. P. 157.
- 2 Venturello C., Alneri E., Ricci M. // *J. Org. Chem.* 1983. Vol. 48. P. 3831.
- 3 Ishii Y., Yamawaki K., Ura T. and other // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53. №15. P. 3587
- 4 Пай З.П., Толстикова А.Г. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 8 С.1-8.



**MECHANISM OF ACTIVATION AND FUNCTIONALIZATION OF SATURATED HYDROCARBONS BY RHODIUM-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS IN THE PRESENCE OF DIOXYGEN AND REDUCING AGENTS**

**Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A., Gekhman A.E.<sup>1</sup>, Moiseev I.I.<sup>1</sup>, Moiseeva N.I.<sup>1</sup>**

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka, Russia  
<sup>1</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia  
 E-mail: echev@ism.ac.ru, grig@ism.ac.ru

**МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА РОДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ**

**Чепайкин Е. Г., Безрученко А.П., Лещева А.А., Гехман А.Е.<sup>1</sup>, Моисеев И.И.<sup>1</sup>, Моисеева Н.И.<sup>1</sup>**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
 Черноголовка, Московская обл.

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
 E-mail: echev@ism.ac.ru, grig@ism.ac.ru

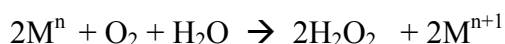
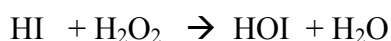
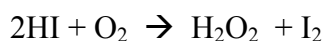
В настоящее время природный газ в химической и нефтехимической промышленности перерабатывается по традиционным технологиям, которые, как правило, являются многостадийными. Известно, что количество метана в залежах его гидратов на дне океана превышает содержание метана во всех остальных его источниках. Поэтому проблема квалифицированного использования компонентов природного газа, в особенности метана, является актуальной до сих пор [1-3].

Гомогенные каталитические системы на основе родия и сокатализаторов, таких как соединения йода, меди или железа, оказались эффективными при окислении насыщенных углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. При конструировании исследуемых систем использовалась аналогия с действием биокатализаторов, а именно, включение в систему восстановителей (CO, H<sub>2</sub>) для генерирования из молекулярного кислорода двухэлектронных окислителей, пероксида водорода или его эквивалентов [3]. Для развития этой работы необходимо иметь представление о механизме действия каталитических систем.

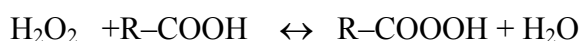
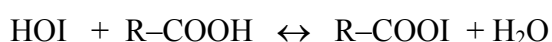
**I. Генерирование двухэлектронных окислителей из молекулярного кислорода.**

Соединения йода, меди (I) и железа(II) реагируют с молекулярным кислородом по реакциям:

### ОР-II-23

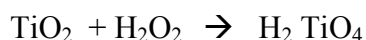


Пероксид водорода и йодноватистая кислота могут находиться в равновесии с растворителями, в качестве которых используются уксусная, дейтероуксусная-d<sub>4</sub>, трифторуксусная, дейтерофторуксусная кислота-d<sub>1</sub>:

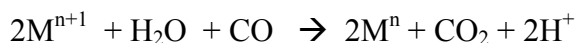


Вода является необходимым компонентом каталитических систем.

Доказательством промежуточного образования пероксида водорода является найденный нами факт окисления металлического титана. Этот факт объясняется снятием защитной пленки с поверхности титана:



Возвращение окисленных форм в восстановленные происходит под действием восстановителей при катализе соединениями родия:



Различия между родий-йодид-хлоридной и родий-медь(железо)-хлоридными системами, связанные с генерированием разных окислителей, приводят к различию в кинетических закономерностях. Пероксидное окисление алканов известно и изучено, см. например [4].

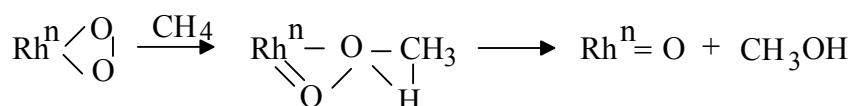
II. Кинетические кривые имеют примерно одинаковый вид для всех разработанных систем: наблюдаются максимумы на зависимостях выхода продуктов от давления CO, концентрации воды и хлор-ионов, от иод-ионов (для Rh – I – Cl системы). Порядок реакции по концентрации родия близок к первому.

III. Исследование изотопными методами.

Наблюдаются кинетические изотопные эффекты (КИЭ) по растворителю. Эти эффекты составляют 1,7–2 для получения органических продуктов из метана для Rh–I – Cl системы и для окисления CO в CO<sub>2</sub> для всех систем. Для систем, не содержащих иод, обсуждаемый КИЭ для образования продуктов из метана близок к 1. Принято считать, что если КИЭ по растворителю >1, то в механизме процесса имеется стадия, в которой происходит протонная диссоциация интермедиата (слабой кислоты). В обсуждаемых системах КИЭ по растворителю можно объяснить тем, что в иодид-

содержащей системе требуется диссоциация иодноватистой кислоты, в медь- и железо-содержащихся системах аналогичной диссоциации не происходит.

Кинетические изотопные эффекты по метану  $k_{\text{CCH}_4}/k_{\text{CD}_4}$  для всех систем оказались близкими к 4, что указывает на молекулярный механизм процесса и медленную стадию – активацию метана. Это подтверждается и применением ловушек радикалов, которые не оказывают никакого действия на процесс. Получены довольно важные данные при использовании соединений с  $^{18}\text{O}$  ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). При этом меченый кислород попадает в трифторуксусную кислоту, используемую в качестве компонента растворителя, независимо от того, где взят  $^{18}\text{O}$  – в газовой или в жидкой фазе. При использовании  $^{18}\text{O}$  в газе в продуктах реакции наблюдается большое количество  $^{18}\text{O}$ . Соответственно, если в газовой фазе содержится  $^{16}\text{O}$ , а жидкая фаза содержит меченый кислород, количество немеченых продуктов из метана превышает количество меченых. Это позволяет полагать, что большая часть кислорода в продукты реакции (анализировали основной продукт – метилтрифторацетат) попадает из молекулярного кислорода. Распределение изотопов показывает, что оксокомплексы родия не могут быть интермедиатами процесса, т.к. легко обменивают кислород с жидкой фазой. Наиболее предпочтителен механизм с участием пероксокомплексов, в котором, по всей вероятности, обмена кислорода со средой не происходит. Метан активируется на одном из атомов кислорода пероксокомплекса, затем следует внедрение кислорода в C–H связь с образованием метанола как первичного продукта. Основной продукт реакции – метилтрифторацетат образуется путем этерификации:



Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 02–03–33153 и 05–03–32489) и программы президента по поддержке научных школ (грант № НШ–1764.2003.9)

#### Литература:

- 1 И.И. Моисеев. Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 5.
- 2 А.Е. Шилов, Г.Б. Шульпин. Активация и каталитические реакции углеводородов. М. Наука. 1995.
- 3 Е.Г. Чепайкин. Кинетика и катализ. 2004. Т.45. № 3. С. 331.
- 4 А.Е. Гехман, И. П. Столяров, Н.В. Ершова, Н.И. Моисеева, И.И. Моисеев. Кинетика и катализ. 2004. Т.45. № 1. С. 45.

**ASYMMETRIC DEUTERATION OF METHYL LEVULINATE CATALYZED BY Ru(II)–(S)-BINAP–HCl SYSTEM IN PROTIC SOLVENTS**

**Starodubtseva E.V., Turova O.V., Vinogradov M.G., Ferapontov V.A.**

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: ving@ioc.ac.ru

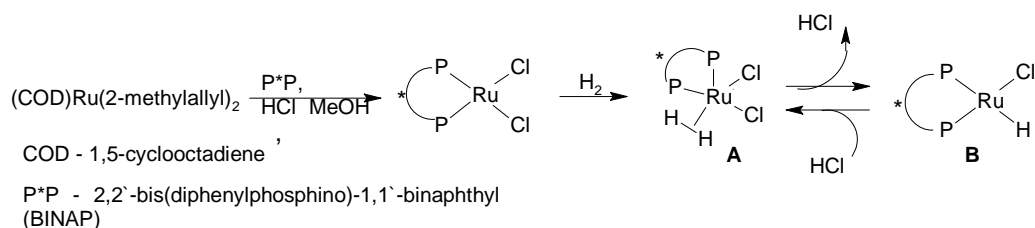
**АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ДЕЙТЕРИРОВАНИЕ МЕТИЛЛЕВУЛИНАТА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ СИСТЕМОЙ Ru(II)–(S)-BINAP–HCl В ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

**Стародубцева Е.В., Турова О.В., Виноградов М.Г., Ферапонтов В.А.**

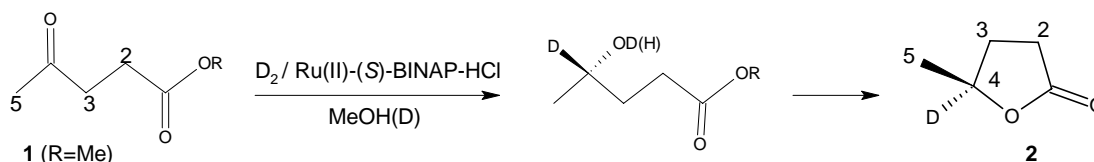
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: ving@ioc.ac.ru

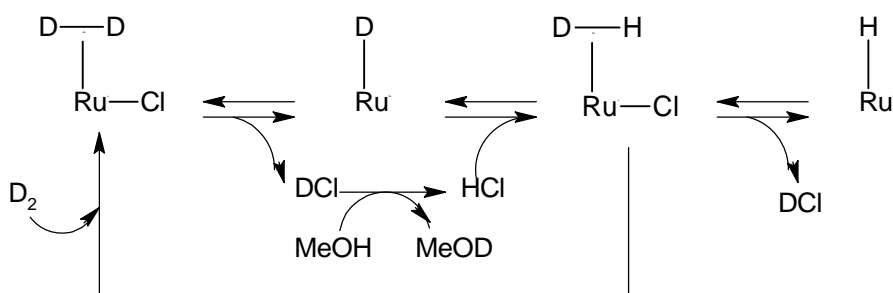
Асимметрическое гидрирование эфиров левулиновой кислоты, катализируемое системой Ru(II)–BINAP–HCl в спиртовой среде, приводит к образованию хирального  $\gamma$ -валеролактона. Введение в систему HCl ([HCl]/[Ru] = 10) позволило многократно увеличить скорость реакции. При 60 °С и давлении 60 атм достигается выход 95 % за период менее 3 ч при энантиоселективности гидрирования 98 – 99 % ee [1]. Было высказано предположение об участии в каталитическом процессе комплексов Ru(II) с  $\eta^2$ -координированным (А) и  $\sigma$ -связанным (В) водородом, находящихся в равновесии:



С целью изучения механизма асимметрического гидрирования  $\gamma$ -кетоефиров осуществлена реакция восстановления дейтерием метиллевулината 1, катализируемая системой Ru(II)–BINAP–HCl в различных протонных средах: MeOH, MeOH–H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, ТГФ–H<sub>2</sub>O, а также в соответствующих D-содержащих растворителях (P = 50-70 атм, T = 25-75 °C). Продукты реакции анализировали методами ЯМР и ГЖХ на колонке с хиральной стационарной фазой. В результате дейтерирования 1 в среде безводного или водного MeOH получен 4D-замещённый лактон 2 с оптическим выходом 98-99 % ee:



Содержание дейтерия в положении 4 лактона **2** не превышало 60 %, что объясняется реакцией H/D-обмена между дейтерием и протонным растворителем, протекающей с участием рутениевого катализатора. Этот обмен является результатом гетеролиза  $D_2$  в координационной сфере Ru(II).



Установлено, что скорость катализируемой HCl(DCl) реакции H/D-обмена между частицами Ru-D и Ru-H значительно выше скорости восстановления **1**, благодаря чему значительная доля частиц Ru-D успевает обменять дейтеридный лиганд на гидридный, особенно в начальный период реакции, когда содержание в растворе MeOD, образующегося в результате такого обмена, далеко от равновесного.

В отличие от реакции в безв. MeOH, каталитическое дейтерирование **1** в безв. MeOD даёт лактон **2**, содержащий дейтерий не только в положении 4 (94 %), но и в положениях 3 и 5 (22 % в каждом из них). Это связано с тем, что исходный кетоэфир **1** частично подвергается кислотнокатализируемому H/D -обмену с дейтерорастворителем по  $\alpha$ -углеродным атомам. Этот обмен происходит на стадии, предшествующей стадии восстановления, так как лактон **2** в тех же условиях не подвергается H/D-обмену ни по одному из его углеродных атомов.

Особенность каталитического дейтерирования кетоэфира **1** в водном MeOH (~15% мольн.  $H_2O$ ) состоит в том, что вода вызывает дезактивацию рутениевого катализатора до достижения полного превращения **1** в **2** (конверсия **1** ~70 % при 60 °C). Дальнейшее нагревание реакционной смеси приводит к постепенному замещению атомов водорода оставшегося непревращённым кетоэфира **1** на дейтерий в положениях 3 и 5 под действием кислоты, тогда как лактон **2** содержит дейтерий только в положении 4.

## ОР-II-24

Восстановление кетоэфира 1 водородом или дейтерием в безводных апротонных растворителях (ТГФ или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) не происходило в указанных выше условиях, однако оно имело место в тех же растворителях, содержащих ~15% мольн.  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ . Как и в водном  $\text{MeOH}$ , в этих растворителях не удаётся достигнуть полной конверсии субстрата. Вместе с тем, в водных ТГФ и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (в отличие от реакции в водном  $\text{MeOH}$ ) как исходный кетоэфир, так и образующийся лактон 2 характеризуются практически одинаковым содержанием дейтерия в положениях 3 и 5. Это свидетельствует о том, что скорость восстановления 1 в исследованных водных апротонных растворителях намного ниже скорости  $\text{CH}/\text{CD}$ -обмена для исходного субстрата в этих средах. Энантиоселективность восстановления в указанных растворителях также существенно ниже (70-75 % ee), чем в спиртовой среде.

### Литература:

- [1] Е. В. Стародубцева, О. В. Турова, М. Г. Виноградов Л. С. Горшкова, В. А. Ферапонтов, *Известия АН. Сер. хим.*, **2005**, 2301.

**ASYMMETRIC HYDROGENATION OF KETONES CATALYSED BY CHIRAL PLANAR PHOSPHINE THIOETHER IRIIDIUM COMPLEXES****Malacea R., E. Le Roux<sup>1</sup>, Manoury E., Poli R., Gonsalvi L.<sup>1</sup>, Peruzzini M.<sup>1</sup>**

Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR-CNRS 8241 liée par convention à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 205 Route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex, France

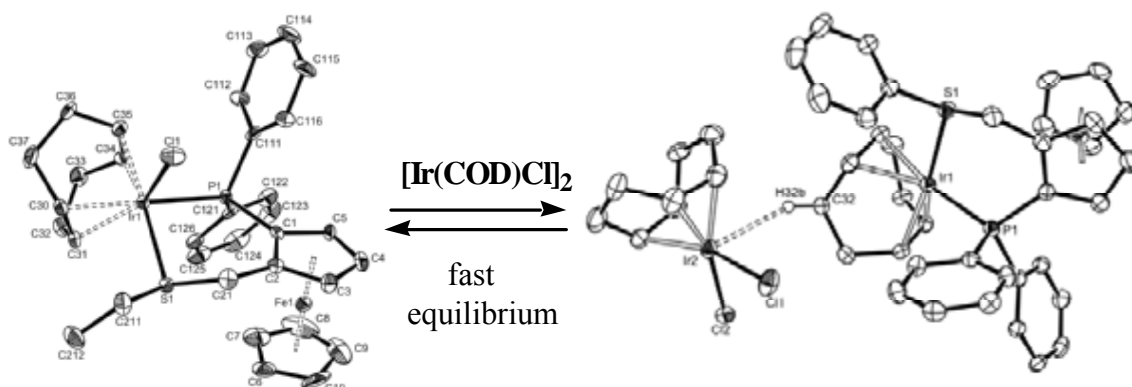
<sup>1</sup>Istituto di Chimica dei Composti Organo Metallici, Via Madonna del Piano 10, Polo Scientifico di Sesto Fiorentino, I-50019 Sesto Fiorentino, Italy.

E-mail: poli@lcc-toulouse.fr

The catalytic hydrogenation of polar bonds and the asymmetric versions of these are key reactions in fine chemical and pharmaceutical synthesis. In 2001 Noyori described new BINAP/diamine ruthenium complexes which are productive and highly enantioselective catalysts for the hydrogenation of a range of aromatic, heteroaromatic and unsaturated ketones in 2-propanol containing *t*BuOK or KOH.<sup>1</sup> For example, acetophenone and its derivatives are hydrogenated with substrate:catalyst ratios up to 100.000:1, to give the secondary alcohols quantitatively with 99% e.e.

The hydrogenation of the same type of substrates with other metals has received less attention. Dahlenberg and Gotz developed  $\beta$ -Aminophosphane iridium complexes which act as catalysts for the direct hydrogenation alkyl aryl ketones to the corresponding 1-phenylalkanols, if combined with an alkaline or amine base in methanol under H<sub>2</sub> (50 bar) between 25 and 50°C.<sup>2</sup> The reaction occurs with TOF from 1 to 30 h<sup>-1</sup> and moderate enantioselectivities (20-75% e.e.). Water soluble diamine iridium catalysts have been tested in asymmetric hydrogenation of ketones and also give moderate enantioselectivities (40-50 %) for TOF from 1 to 50 h<sup>-1</sup>.<sup>3</sup>

We have recently reported new planar-chiral P,S ferrocenyl ligands<sup>4</sup> and have explored their iridium coordination chemistry (scheme 1).<sup>5</sup> These complexes proved to have a very good activity for the hydrogenation of various alkyl aryl ketones (TOF 150 to 250 h<sup>-1</sup>) and a good enantioselectivity (77% e.e. for R = benzyl). The simultaneous presence of H<sub>2</sub> (30 bar) and an alcohol solvent (except for *t*BuOH) and a base (KOH, MeONa) were found to be necessary for the hydrogenation. Other mechanistic details will also be presented and discussed.



Scheme 1

We are grateful to the HYDROCHEM program (Project RTN n° HPRN-CT-2002-00176) and to the COST Action D29 (Working group D29/0009/03 «Green Chemistry through Aqueous Organometallic Catalysis») for support of this work.

## References:

- 1 R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 40
- 2 L. Dahlenburg, R. Götz, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 4, 888
- 3 C. Maillet, T. Praveen, P. Janvier, S. Minguet, M. Evain, C. Saluzzo, M. Tommasino, B. Bujoli, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 8191
- 4 L. Routaboul, S. Vincendeau, J.-C. Daran, E. Manoury, *Tetrahedron: Asymmetry* 2005, 16, 2685-2690.
- 5 R. Malacea, E. Manoury, L. Routaboul, J.-C. Daran, R. Poli, J. Dunne, C. Godard and S. Duckett, *Chem. Eur. J.*, submitted.



**MECHANISM OF TRIMETHYLPENTANE AND DIMETHYLHEXANE  
GENERATION UPON ALKYLATION OF N- AND ISOBUTANE WITH  
N-BUTENES-2 IN THE PRESENCE OF X- FAUJASITE IN LANTHANUM-  
CALCIUM FORM**

**Bachurikhin A.L., Mortikov E.S.**

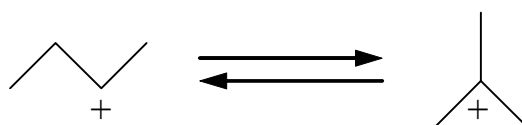
N.D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
Shao-kahn@yandex.ru

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИМЕТИЛПЕНТАНОВ И  
ДИМЕТИЛГЕКСАНОВ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ  
Н- И ИЗОБУТАНА Н-БУТЕНАМИ-2 В ПРИСУТСТВИИ  
Х-ФОЖАЗИТОВ В ЛАНТАН-КАЛЬЦИЕВОЙ ФОРМЕ**

**Бачурихин А.Л., Мортиков Е.С.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
Shao-kahn@yandex.ru

Проведен сопоставительный анализ взаимодействия н-бутана и изомерной смеси н-бутана (80 мол.%) и изобутана (20 мол.%) с н-бутенами-2 в присутствии поликатионных форм фожазитов PdLaCaX. Результаты исследований показали, что традиционные представления о превращениях изопарафиновых углеводородов в реакциях алкилирования недостаточно адекватно отражают поведение н-парафинов в подобных реакциях. Опираясь на результаты квантовохимического расчета энтальпий образования алканов C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub> и их катионных форм, сделан вывод о ключевой роли взаимопревращения:



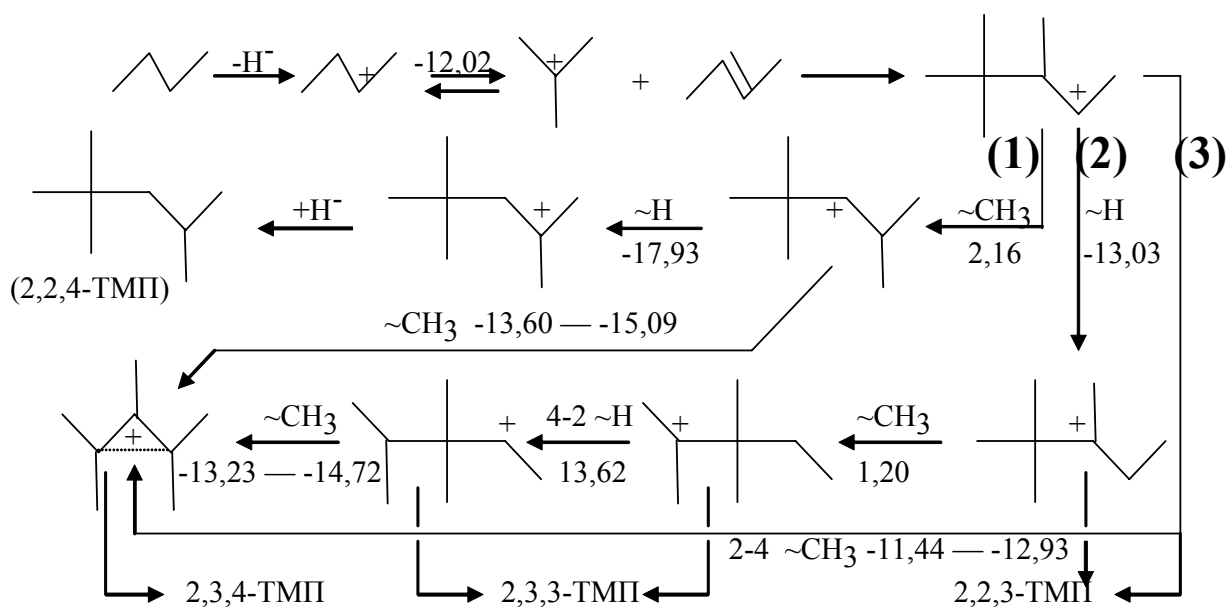
в формировании структуры изомерного состава продуктов реакции (СХЕМА 1). Экспериментальные данные о распределении изомеров C<sub>8</sub> в катализате в зависимости от температуры и времени реакции позволили предложить общую схему превращений углеводородов при алкилировании парафинов н- и изо- строения, из которой следуют следующие основные выводы:

1. Основным промежуточным интермедиатом при образовании триметилпентанов (ТМП) является 2,2,3-ТМП(4<sup>+</sup>)-катион (СХЕМА 1)

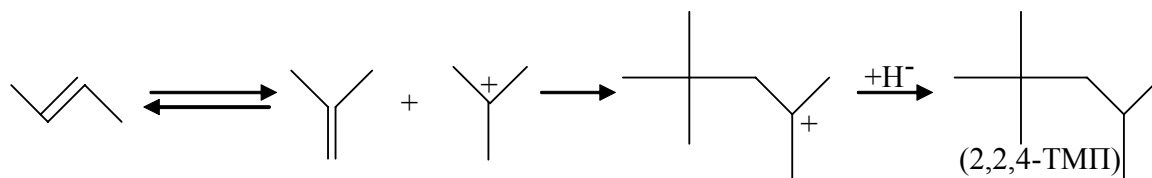
**ОР-II-26**

- 2,3,4-ТМП, 2,3,3-ТМП и 2,2,3-ТМП с одной стороны и 2,2,4-ТМП с другой образуются, главным образом по разным реакционным маршрутам (СХЕМА 1 и СХЕМА 2)
3. В зависимости от парафина  $C_4$  (изобутан или н-бутан) большая часть диметилгексанов (ДМГ) образуется по разным реакционным направлениям, с промежуточным образованием разных интермедиатов: 3,4-ДМГ( $2^+$ ) в случае использования н-бутана (СХЕМА 3) 2,2-ДМГ( $3^+$ ) в случае использования изобутана (СХЕМА 4)

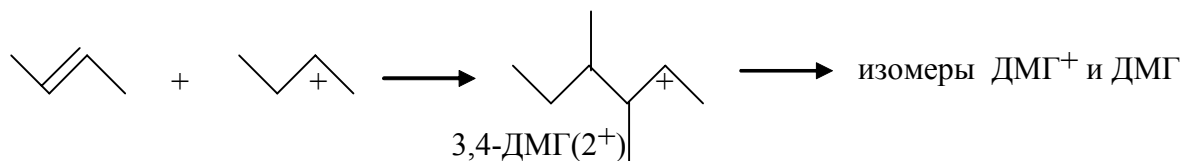
**СХЕМА 1.** Основные предполагаемые маршруты превращения 2,2,3-ТМП( $4^+$ )-катиона (Цифрами на СХЕМЕ 1 обозначены значения  $\Delta H_f$  перегруппировок катионов в ккал/моль)



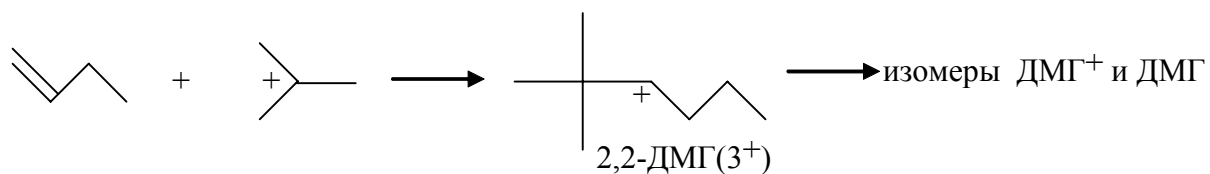
**СХЕМА 2.** Наиболее вероятный предполагаемый маршрут образования 2,2,4-ТМП.



**СХЕМА 3.** Наиболее вероятные предполагаемые маршруты образования изомеров ДМГ при использовании в качестве парафина н-бутана.



**СХЕМА 4.** Наиболее вероятные предполагаемые маршруты образования изомеров ДМГ при использовании в качестве парафина изобутана или его смеси с н-бутаном (изомеризата).



**CATALYTIC ALLYLATION OF OXO- AND AZA- DERIVATIVES OF NORBORNENE**

**Evstigneeva E.M., Leontjeva S.V., Manulik O.S., Bobkova E.N., Flid V.R.**

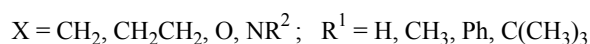
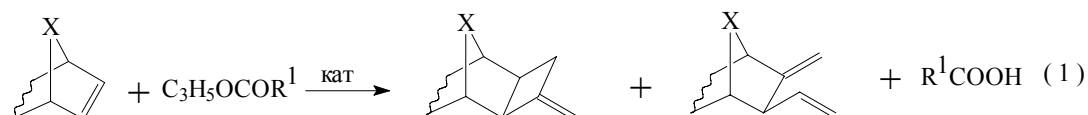
Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia  
E-mail: eme2003@list.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛЛИЛИРОВАНИЕ ОКСО- И АЗА- ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА**

**Евстигнеева Е.М., Леонтьева С.В., Манулик О.С., Бобкова Е.Н., Флид В.Р.**

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова, Москва  
E-mail: eme2003@list.ru

Особенностью соединений бицикло[2.2.1]гепт-2-енового (норборненового) ряда является повышенная реакционная способность внутрициклической двойной связи вследствие высокого напряжения углеродного каркаса. Избирательное участие в реакции этой связи позволяет сохранить другие менее реакционные кратные связи для последующих превращений, что находит применение, в частности, в реакциях метатезисной полимеризации с раскрытием цикла [1]. Реакция нетрадиционного каталитического аллилирования норборненов (реакция (1),  $X=CH_2$ ,  $(CH_2)_2$ ), заключающаяся в присоединении фрагмента  $C_3H_4$  к двойной связи, до настоящего времени была реализована только для этого класса соединений. Аллильный фрагмент, источником которого, как правило, являются сложные аллиловые эфиры, теряет атом водорода и трансформируется в метилениклубутановую или метиленовую и винильную группы:



Катализаторами этой необычной реакции являются комплексы никеля или палладия с фосфорорганическими лигандами  $Pd_3(OAc)_6/PPh_3$ ,  $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2/PPh_3$  и  $Ni(C_3H_5)_2/P(O^iC_3H_7)_3$  [2-6].

Мы установили, что эти катализаторы также эффективны при аллилировании оксо- и аза- производных норборнена, являющихся аддуктами Дильса-Альдера различных

диенофилов – малеинового ангидрида, метилвинилкетона, бензохинона, диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и др. - с фураном и N-замещенным пирролом. В целом, при очевидном сходстве механизма, соединения с  $X=O$ ,  $NR^2$  более реакционноспособны по сравнению с карбоциклическими субстратами. Была проведена оптимизация температурных условий и природы катализатора, позволившая минимизировать побочные реакции деструкции оксо- и аза- норборненового каркаса и разработать универсальный метод селективного синтеза новых продуктов по реакции (1). Установлено влияние природы заместителя  $R^1$  как на селективность, так и на скорость процесса.

Изучена также возможность использования ионных жидкостей (ИЖ)  $[BMIM][BF_4]$  и  $[BMIM][PF_6]$  в качестве среды, облегчающей отделение продуктов и регенерацию катализатора. Дезактивация комплексов  $Ni(0)$  в ИЖ, по-видимому, происходит в результате окислительного присоединения к катиону растворителя с образованием карбенового комплекса. Комплексы  $Pd(0)$  в аналогичных условиях сохраняют свою активность.

Значительное ускорение реакции (1) достигается при использовании аллилформиатов ( $R^1=H$ ) в ИЖ. Важно, что при этом не наблюдается разложения формиат-ионов, сопровождающегося побочной реакцией гидрирования двойных связей в продуктах аллилирования. Предположительно, формиат-гидридные комплексы палладия стабилизируются за счет образования  $C=O \cdots H-C$  водородных связей с катионом ИЖ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №05-03-32258-а и 05-03-08134-офи\_а).

#### Литература:

- [1] Grubbs R.H., Chang S. *Tetrahedron*. 1998, **54**, 4413.
- [2] Catellani M., Chiusoli G., Dradi E., Salerno G. *J. Organomet. Chem.* 1979, **177**, 29.
- [3] Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К., Нефедов О.М., Толстиков Г.А. *Изв. АН СССР. Сер.хим.* 1987, 138.
- [4] Флид В.Р., Манулик О.С., Грундель Л.М., Белов А.П. *Теорет. и эксперим. химия*. 1990, **26**, 490.
- [5] Tsukada N., Sato T., Inoue Y. *Tetrahedr. Lett.* 2000, **41**, 4181.
- [6] Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р. *Кинетика и катализ*, 2004, **45**, 188.
- [7] Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р., Столяров И.П., Козицына Н.Ю., Варгафтик М.Н., Моисеев И.Н. *Изв. РАН. Сер.хим.* 2004, 1292.

**CATALYSIS OF LIGNIN OXIDATIVE DESTRUCTION IN THE MEDIUM  
“ACETIC ACID – HYDROGEN PEROXIDE – WATER”**

**Kuznetsova S.A., Kuznetsov B.N.**

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia  
e-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)

**КАТАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА В СРЕДЕ  
«УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПЕРОКИСИД ВОДОРОДА – ВОДА»**

**Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н.**

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск  
E-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)

Традиционные процессы делигнификации древесного сырья, используемые для получения целлюлозы, основаны на реакциях деструкции лигнина серо- и хлорсодержащими реагентами. В настоящее время интенсивно исследуются экологически безопасные процессы делигнификации, использующие катализаторы, органические среды и нетоксичные делигнифицирующие реагенты (кислород и пероксид водорода).

В работе исследованы закономерности и химизм окислительной деструкции лигнина хвойной (пихта, лиственница) и лиственной (осина, береза) древесины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор». Для ускорения реакций окислительной деструкции лигнина были использованы растворимые катализаторы кислотного ( $H_2SO_4$ ) и окислительного ( $H_2MoO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ) типа действия, а также гетерогенный катализатор  $TiO_2$ .

В присутствии сернокислотного катализатора с ростом температуры возрастает концентрация целлюлозы в волокнистом продукте и снижается содержание остаточного лигнина. Однако при этом уменьшается выход волокнистого продукта вследствие ускорения реакций окислительной деструкции лигнина, гемицеллюлоз и аморфной части целлюлозы при повышенной температуре. Аналогичные закономерности наблюдались и в случае повышения концентрации пероксида водорода в делигнифицирующем растворе от 1,5 до 8,2 % мас.

Использование в процессе делигнификации древесины вместо сернокислотного катализатора растворимых катализаторов окислительно-восстановительного типа –

$\text{H}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{FeMoO}_4$  позволяет снизить концентрацию катализатора до 0,5 % мас. при сохранении приемлемого выхода волокнистого продукта с высоким содержанием целлюлозы.

Впервые показана возможность значительной интенсификации процесса окислительной деструкции древесного лигнина в присутствии гетерогенного катализатора  $\text{TiO}_2$ . Преимущества его использования по сравнению с сернокислотным катализатором – это снижение коррозионной активности делигнифицирующих растворов, повышение выхода, а в определенных условиях и содержания целлюлозы в получаемом волокнистом продукте.

Установлено, что основные закономерности процесса делигнификации древесных опилок в присутствии гетерогенного катализатора  $\text{TiO}_2$  во многом аналогичны наблюдаемым в случае растворенных сернокислотного и молибденового катализаторов. Однако, в целом, делигнифицирующая активность растворенного и гетерогенного катализаторов окислительно-восстановительного типа ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{TiO}_2$ ) выше, чем растворенного кислотного катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Был сопоставлен выход и состав волокнистых продуктов, полученных каталитической делигнификацией опилок различных пород древесины в идентичных условиях. Из осиновых и березовых опилок получены качественные волокнистые продукты (содержат около 80 % целлюлозы и менее 1 % лигнина) с высоким выходом (около 48 % от массы а.с.д.) при следующих условиях делигнификации: температура 130 °С, концентрация сернокислотного катализатора 2 % мас., пероксида водорода 4,2 % мас., уксусной кислоты 25,8 % мас., гидромодуль 10 и продолжительность процесса 3 ч. Для того, чтобы получить волокнистый продукт с малой концентрацией остаточного лигнина из пород древесины с повышенным содержанием лигнина (пихта, лиственница) необходимо применять более активные катализаторы ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ) и повышенную концентрацию  $\text{H}_2\text{O}_2$  (не менее 6,4 % мас.).

Изучен состав низкомолекулярных веществ, образующихся при окислительной делигнификации древесины березы и лиственницы в присутствии сернокислотного катализатора. Обнаруженные различия в химическом составе соединений, образующиеся при деструктивных окислительных превращениях лигнина и полисахаридов связаны с наличием значительного количества пентоз в древесине березы и арабиногалактана в древесине лиственницы, а также с преобладанием синрингильных фрагментов в лигнине березы и гваяцильных – в лигнине лиственницы.

## ОР-II-28

Совокупность полученных и известных из литературы данных свидетельствует в пользу преобладания гомолитического маршрута окислительной делигнификации в присутствии изученных катализаторов, инициирующих распад пероксида водорода с образованием гидрокси-радикалов. Последние, как известно, способны эффективно осуществлять окислительную деструкцию лигнина.

Можно предполагать, что каталитическое действие растворенных катализаторов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  реализуется посредством их адсорбции на функциональных группах лигнина. Как показали результаты изучения комплексов металлов с модельными соединениями лигнина, связывание металлокомплексного катализатора с лигнином может осуществляться посредством гидроксильных и метоксильных групп лигнина.

В случае гетерогенного катализатора  $\text{TiO}_2$  очевидно реализуется механизм опосредованного катализа. Суть его сводится к тому, что гидрокси- и пероксирадикалы, образующиеся на поверхности  $\text{TiO}_2$ , диффундируют в раствор, а затем к поверхности частиц древесины, обеспечивая эффективную деструкцию лигнина.

Обнаружен факт ускорения реакций окислительной деструкции древесного лигнина в среде уксусной кислоты и пероксида водорода при использовании предварительной УФ-активации реакционной смеси в присутствии фотокатализатора  $\text{TiO}_2$ . Промотирующее влияние УФ-облучения на окислительную деструкцию древесного лигнина очевидно связано с интенсификацией реакций образования гидрокси- и пероксирадикалов при фотолизе молекул пероксида водорода на поверхности фотокатализатора  $\text{TiO}_2$ . Найдены условия проведения процесса фотостимулированной каталитической делигнификации древесины, позволяющие получать с достаточно высоким выходом (40-44 % мас.) химически чистую целлюлозу, не содержащую остаточного лигнина.



**THE CATALYTIC ACTION OF AMMONIA AT THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF HYDRIDE OF MAGNESIUM INTERMETALLIDE****Molchanov V.V., Goidin V.V., Buyanov R.A.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: molchanov@catalysis.nsk.su

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ АММИАКА ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ГИДРИДА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА МАГНИЯ****Молчанов В.В., Гойдин В.В., Буянов Р.А.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: molchanov@catalysis.nsk.su

Гидриды интерметаллических соединений используются в качестве систем – аккумуляторов водорода. Они также проявляют каталитическую активность в реакциях с участием водорода, что иллюстрируется большим количеством работ [1-4]. До середины 80-х годов было известно два способа получения гидридов интерметаллических соединений: гидрирование сплавов, полученных пирометаллургически [1-3], и получение через магнийорганические соединения [4]. Недостатками первого способа является высокое потребление энергии и необходимость длительной разработки систем циклами гидрирование-дегидрирование для полного взаимодействия металлов с водородом, а также низкая удельная поверхность. Недостатки второго способа связаны с неудобством проведения технологических операций с металлоорганическими соединениями. Этим недостатком лишен метод получения гидридов с использованием так называемых механических сплавов, полученных механохимической активацией смеси двух металлов [5]. Такие системы легко подвергаются гидрированию без дополнительных разработок, имеют достаточно развитую удельную поверхность, а затраты энергии на механическую активацию существенно ниже, чем при пирометаллургическом методе. Нами разработан метод синтеза гидридов интерметаллидов, заключающийся в механохимической обработке сплавов или смесей металлов при высоком давлении водорода [6]. В развитие этого метода изучено влияние аммиака на механохимический синтез гидридов интерметаллидов в условиях высокого давления газовой фазы.

Механическую активацию (МА) проводили в планетарной мельнице АГО-2, разработанной в ИХТТ и МХ СО РАН, стальными шарами диаметром 5-10 мм при

## ОР-II-29

частоте вращения барабанов  $10-17\text{ с}^{-1}$ , объем барабанов  $150\text{ см}^3$ . Атмосфера в барабанах создавалась в установке, позволяющей достигать давления газов до  $10\text{ МПа}$ . В промытый несколько раз водородом барабан закачивался аммиак из расчета  $5\%$  об. в смеси с водородом, а потом закачивался водород до достижения необходимого давления в барабане.

Анализ продуктов реакций проводился методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре HZG-4C с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения с графитовым монохроматором на отраженном пучке.

Спектры ЯМР на протонах были получены на спектрометре Bruker DPX-250.

В присутствии аммиака при частоте вращения барабанов  $10\text{ с}^{-1}$  в течение  $30\text{ мин.}$  происходит поглощение водорода в количестве, необходимом для образования гидрида магния или гидрида интерметаллида  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Однако, по данным дифракции рентгеновских лучей и ЯМР, в результате такой обработки происходит образование рентгеноаморфных гидрида магния и металлического никеля (рис. 1). Увеличение времени МА вплоть до  $120\text{ мин.}$  не приводит к изменениям фазового состава. Однако при частоте вращения барабанов  $17\text{ с}^{-1}$  уже через  $5\text{ минут}$  активации образуется смесь фаз гидридов интерметаллидов  $\text{Mg}_2\text{NiH}$  и  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  (рис. 2), а через  $15\text{ минут}$  - фаза  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Т.е. гидрид интерметаллида магния с никелем с фазовым составом типа  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  был получен за время, в  $2\text{ раза}$  меньшее, чем в отсутствие аммиака, поскольку при МА интерметаллида магния с никелем в чистом водороде при давлении  $10\text{ МПа}$   $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  образуется только через  $30\text{ минут}$  [6]. Описанное поведение системы: как ускорение взаимодействия, так и различия в фазовом составе продуктов реакции, указывает на изменение механизма взаимодействия металлов с водородом.

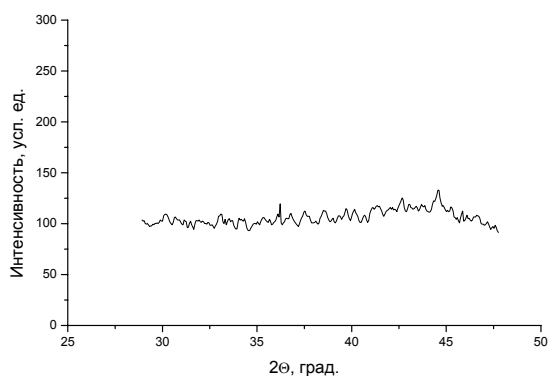


Рис. 1. Дифрактограмма образца системы  $2\text{Mg}+\text{Ni}$  после  $30\text{ мин}$  МА при частоте вращения  $10\text{ с}^{-1}$  и давлении смеси водород+аммиак  $10\text{ МПа}$ .

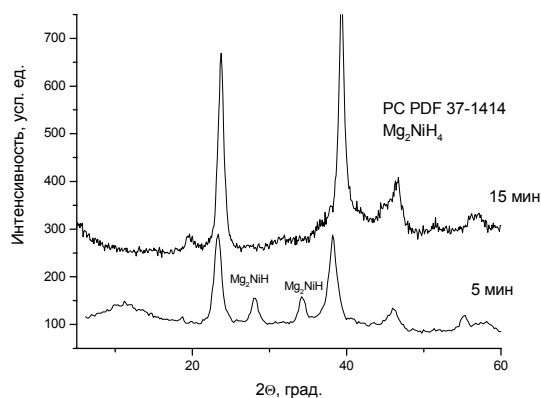


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы  $2\text{Mg}+\text{Ni}$  после МА при частоте вращения  $17\text{ с}^{-1}$  и давлении смеси водород+аммиак  $10\text{ МПа}$ .

Как и в случае чистого водорода [6], при добавлении аммиака происходит образование высокотемпературной формы  $Mg_2NiH_4$ , устойчивой при комнатной температуре, что является необычным, поскольку для этого соединения наблюдается обратимый полиморфный переход при температуре 503 К [7]. Такое поведение системы, как и ранее [6], мы связываем с введением в образец большего количества водорода, чем необходимо по стехиометрии гидрида  $Mg_2NiH_4$ . Несколькими независимыми методами было измерено содержание водорода в образцах.

Измерение интенсивности сигнала от ядер  $^1H$  гидрида на спектрах ЯМР показало, что количество водорода соответствует формуле  $Mg_2NiH_6$  (табл. 1). В качестве эталона использовался боргидрид натрия.

Таблица 1. Количество ядер  $^1H$  в образцах по данным ЯМР.

Образец	Навеска, мг	Количество атомов H, $10^{-20}$
$NaBH_4$	200	127,3
Mg-Ni-H	450	146,2
Расчет для $Mg_2NiH_6$	450	143,8

Измерение величины падения давления водорода в барабанах мельницы позволило рассчитать, что 5 г образца состава  $2Mg+Ni$  поглотили 3,1 л водорода. При пересчете этого количества водорода на формульную единицу получаем состав гидрида -  $Mg_2NiH_{5,94}$ , что вполне соответствует данным ЯМР.

Содержание водорода определялось еще двумя методами: измерение количества водорода, выделившегося при нагревании образца до температуры 673 К и при растворении в соляной кислоте. В первом случае выделяется только водород гидрида, во втором к нему добавляется водород, образующийся при взаимодействии магния и никеля с кислотой. Оба метода дали результаты, подтверждающие данные метода ЯМР (табл. 2).

Таблица 2. Определение количества водорода в образце гидрида.

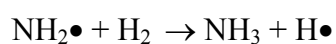
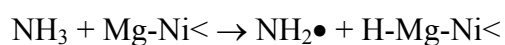
Метод определения	Навеска, мг	Объем водорода, мл	Формула
Нагревание 673 К	970	570	$Mg_2NiH_{5,93}$
Растворение в HCl	480	570	$Mg_2NiH_{6,0}$

Четыре независимых метода определения количества водорода в полученном гидриде дали очень близкие результаты.

Учитывая ускорение образования гидрида интерметаллида и изменение механизма взаимодействия, мы считаем, что аммиак в данном случае является катализатором

## ОР-II-29

реакции гидрирования интерметаллида магния и никеля. Энергия связи водорода в молекуле аммиака существенно слабее связи в молекуле водорода – 83-84 и 103-104 ккал/моль соответственно. Начальной стадией реакции может быть отрыв водорода от молекулы аммиака, который затем восстанавливается при взаимодействии с молекулой водорода. Таким образом, вероятно, реализуется стадийный каталитический механизм, где аммиак выступает в качестве катализатора. Ниже мы приводим весьма условную схему описанного процесса, поскольку в настоящее время не имеем строгих доказательств ее реализации. Дальнейшие исследования в этом направлении представляются нам весьма перспективными, как с практической точки зрения, так и для понимания механизмов взаимодействия металлов с водородом.



Обнаруженные эффекты каталитического действия аммиака и образования гидрида состава  $\text{Mg}_2\text{NiH}_6$  имеют практическое значение. За более короткое время, с меньшими энергозатратами образуется гидрид, содержащий на 30% больше водорода, который может быть использован как аккумулятор водорода и катализатор для реакций гидрирования.

### Литература:

- 1 Ward J. // J. Less-Common Metals.- 1980.- v. 73.- No 1.- p. 183-192.
- 2 Lunin V.V., Khan A.Z. // J. Molec. Catal.- 1984.- v. 25.- No 1-3.- p. 317-326.
- 3 Коненко И.Р., Стародубцева Е.В., Федоровская Э.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1984.- № 4.- с. 754-758.
- 4 Bogdanovic B. // Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. Relat. Homogen. and Heterogen. Catal. (Pisa, 1989); Preprints, 1989.- p. 19-21.
- 5 Иванов Е.Ю., Констанчук И.Г., Степанов А.А., Болдырев В.В. // ДАН СССР.- 1986.- т. 286.- № 2.- с. 385-388.
- 6 Гойдин В.В., Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Неорг. Матер.- 2004.- т. 40.- № 11.- с.1328-1332.
- 7 Reilly J.J., Wiswall R.H. // Inorg. Chem.- 1968.- v. 7.- No 11.- p. 2254-2256.

**THE KINETICS AND MECHANISM OF P-TOLUENESULFONIC ACID  
CATALYZED OXIDATION OF STYRENE EPOXIDE WITH OXYGEN****Petrov L.V., Soljanikov V.M.**

Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

E-mail: petrov@icp.ac.ru

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗИРОВАННОГО  
П-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭПОКСИДА СТИРОЛА  
КИСЛОРОДОМ****Петров Л.В., Соляников В.М.**

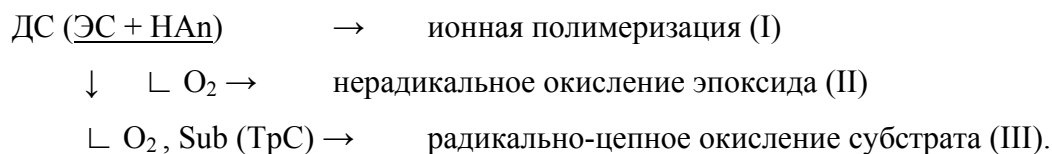
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.

E-mail: petrov@icp.ac.ru

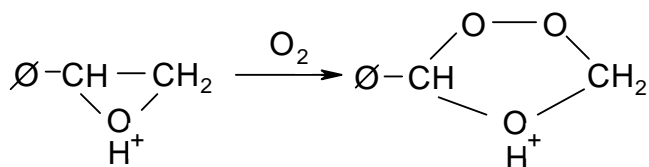
Конкуренция гомолитического и гетеролитического каталитического превращения лабильных органических веществ изучалась первоначально на примере кислотного катализа распада гидропероксидов просто как интересный химический объект: протон (сильная кислота в растворе спирта) превращает гидропероксид в продукты по независимым радикальному и ионному маршрутам [1]. С расширением круга наблюдения объектов конкуренции выяснилась возможность практического использования конкурентных систем: металлосодержащие катализаторы на основе Cr, V разлагают вторичный гидропероксид циклогексила преимущественно по нерадикальному (ионному) пути, обеспечивающему высокий выход циклогексанона, полупродукта для синтеза капрона [2,3]. Наоборот, в практике использования систем кислота - гидропероксид для инициирования радикальной полимеризации ценен как раз гомолитический маршрут разрушения гидропероксида [4]. Сравнительно недавно установленный факт дуализма превращения эпоксида стирола при действии кислот в полярной спиртовой среде [5,6] не просто добавил объектов наблюдения конкуренции кислотно-каталитических реакций, но поставил вопрос, не имеющий ответа до сих пор: по какой реакции поглощается кислород при окислении эпоксида в кислой среде? Особо интригует то обстоятельство, что кислород явно поглощается не в свободно-радикальной реакции. Однако, введение в двойную систему эпоксид - кислота стирола или вторичного спирта изопропанола приводит к протеканию в новой, тройной уже системе, реакции радикально-цепного окисления введенного субстрата (Sub), стирола или спирта, соответственно [7]. Схематически маршруты превращения эпоксида

## ОР-II-30

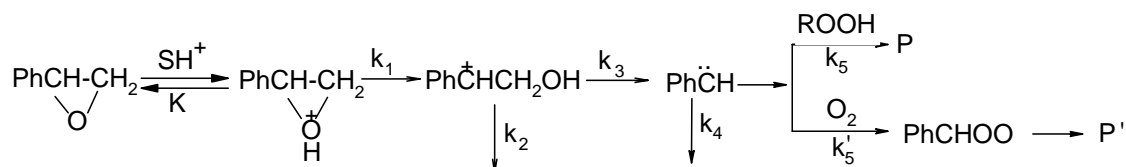
стирола (ЭС) под действием кислоты (HAn) в двойной (ДС) и тройной системе (ТрС) можно представить так:



Маршрут (I) хорошо известен, он является основой практики многотоннажного практического использования эпоксидов, в нашей ДС вклад его в расходование эпоксида составляет > 95%. Первоначально предложенный вариант механизма маршрута (II), нерадикального окисления ЭС, состоял в предположении внедрения молекулы кислорода по С – С связи протонизованного эпоксида; ускоряющее действие солей меди было истолковано как проявление катализа парамагнитным ионом меди, снимающего спиновый запрет на реакцию внедрения триплета O<sub>2</sub>:



Механизм этот, однако, не был подтвержден последовавшими наблюдениями. Во первых, образующееся в ДС вещество пероксидного характера оказалось не озонидом, а пероксидом водорода (ПВ). Во-вторых, накапливающийся в атмосфере O<sub>2</sub> ПВ быстро распадается с прекращением подачи O<sub>2</sub> в реактор; возобновление барботаж O<sub>2</sub> приводит к повторному накоплению ПВ с первоначальной скоростью. В специальных опытах установлено, что введение алкилгидропероксидов (циклогексил-, трет.бутилгидропероксид) и аралкилгидропероксидов (фенилэтил-, кумилгидропероксид) в ДС в отсутствие O<sub>2</sub> также имеет результатом быстрое расходование ROOH [8]. Надежно показано, что это расходование наблюдается лишь в присутствии обоих компонентов ДС, эпоксида и кислоты. Одна кислота не приводит к расходованию ROOH, т.е. это не простой кислотно-каталитический распад, изученный ранее. Отсюда предположение об образовании в ДС (ЭС + HAn) промежуточной активной частицы, способной в инертной атмосфере разрушать гидропероксиды, а в присутствии кислорода поглощать его с образованием бензальдегида и ПВ. Такой частицей может быть фенилкарбен [8], образующийся и превращающийся в соответствии со схемой:



В схеме  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $k_5$  и  $k'_5$  – константы скорости превращений соответствующих частиц,  $k_2$  и  $k_4$  – удельные скорости гибели активных частиц, карбокатиона и фенилкарбена. В согласии со схемой, для случая  $K[\text{ЭС}] > 1$  на опыте должны наблюдаться первые порядки по кислоте и нулевые по эпоксиду для следующих реакций: брутто-расходования эпоксида, поглощения  $\text{O}_2$  двойной системой, накопления продукта окисления (бензальдегида) и расходования гидропероксидов в ДС без кислорода; при этом величины констант скорости трех последних реакций по абсолютной величине не должны сильно различаться. В самом деле, выражения начальных скоростей реакций брутто-расходования ЭС, окисления ДС, накопления продукта окисления бензальдегида (БА) и распада ПВ и гидропероксидов кумила и фенилэтила тождественны,  $V = k_i [\text{ТСК}]^1 [\text{ЭС}]^0$  (343 К, растворитель трет.бутанол с 10% об. хлорбензола, ТСК – пара-толуолсульфокислота,  $[\text{ЭС}] \gg [\text{ТСК}]$ ). Величины констант скорости поглощения кислорода двойной системой ( $k_{\text{O}_2}$ ), накопления при этом бензальдегида ( $k_{\text{БА}}$ ) и расходования в присутствии ДС кумилгидропероксида ( $k_{\text{ГПК}}$ ) в атмосфере аргона приведены ниже.

$$k_{\text{O}_2} = 3.32 \times 10^9 \exp(-83.6 \text{ кДж.моль}^{-1}/RT) \text{ с}^{-1}, k_{\text{O}_2} = 5.7 \times 10^{-4} \text{ (343 К)}.$$

$$k_{\text{БА}} = 2.02 \times 10^{10} \exp(-89.0 \text{ кДж.моль}^{-1}/RT) \text{ с}^{-1}, k_{\text{БА}} = 5.3 \times 10^{-4} \text{ (343 К)}.$$

$$k_{\text{ГПК}} = 1.42 \times 10^9 \exp(-80.6 \text{ кДж.моль}^{-1}/RT) \text{ с}^{-1}, k_{\text{ГПК}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ (343 К)}.$$

Литература:

- 1 Соляников В.М., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. 1969. Т. 9. № 1. С. 116-123.
- 2 Соляников В.М., Петров Л.В., Дроздова Т.И. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 6. С. 766-775.
- 3 Чичагов В.Н., Соляников В.М., Бондаренко Т.Г., Ткачева Г.А., Жаворонков А.П., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 4. С. 559-567.
- 4 Rissardo E., Solomon D.H. // J. Macromol. Sci. – Chem. 1977. А 11(9). Р. 1697-1700; А 14 (1). Р. 33-50.
- 5 Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 107-112.
- 6 Петров Л.В., Соляников В.М. // ДАН. 1996. Т. 350. № 3. С. 357-360.
- 7 Петров Л.В., Соляников В.М. // ДАН. 1995. Т. 345. № 2. С. 205-208.
- 8 Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С.225-231.

**CATALYTIC REDUCTION OF  $\alpha$ -HYDROXYPROPIONIC ACID TO PROPYLENE GLYCOL OVER REDUCED COPPER-CONTAINING CATALYST**

**Simakova I.L., Simonov M.N., Demeshkina M.P., Minyukova T.P., Khassin A.A., Yurieva T.M.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: [simakova@catalysis.ru](mailto:simakova@catalysis.ru)

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ  $\alpha$ -ОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ НА ВОССТАНОВЛЕННОМ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Симакова И.Л., Симонов М.Н., Демешкина М.П., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [simakova@catalysis.ru](mailto:simakova@catalysis.ru)

Дигидроксиалканы, такие как этиленгликоль и пропиленгликоль, находят широкое применение в производстве полиэфирных смол, в составе растворов-антиобледенителей, в производстве пищевых, косметических и лекарственных продуктов. Пропиленгликоль в отличие от этиленгликоля менее токсичен.

Традиционно производство пропиленгликоля базируется на органических соединениях, содержащихся в нефти. Пропиленгликоль получают путем гидратации пропиленоксида, стадия гидролиза которого требует высокого давления и высокой температуры. Пропиленоксид в свою очередь производят по хлоргидринному способу или окислением в присутствии пероксидов [1]. Наиболее перспективным является синтез пропиленгликоля из  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты путем селективного восстановления в мягких условиях карбоксильной группы кислоты в гидроксильную в присутствии медьсодержащих катализаторов гидрирования.

Целью данной работы является изучение общих закономерностей и механизма реакции гидрирования  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты в пропиленгликоль в мягких условиях в присутствии медьсодержащих катализаторов.

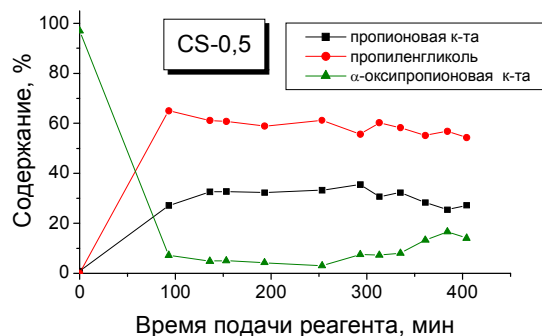


Рис. 1. Состав продуктов гидрирования



Согласно данным ГЖХ анализа основными продуктами реакции гидрирования  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты являются пропиленгликоль и пропионовая кислота. В ходе экспериментов зафиксировано образование изопропанола,  $\alpha$ -оксипропионового альдегида и продуктов олигомеризации пропиленгликоля в количествах, не превышающих 2% масс. Показано, что исследованные катализаторы проявляют

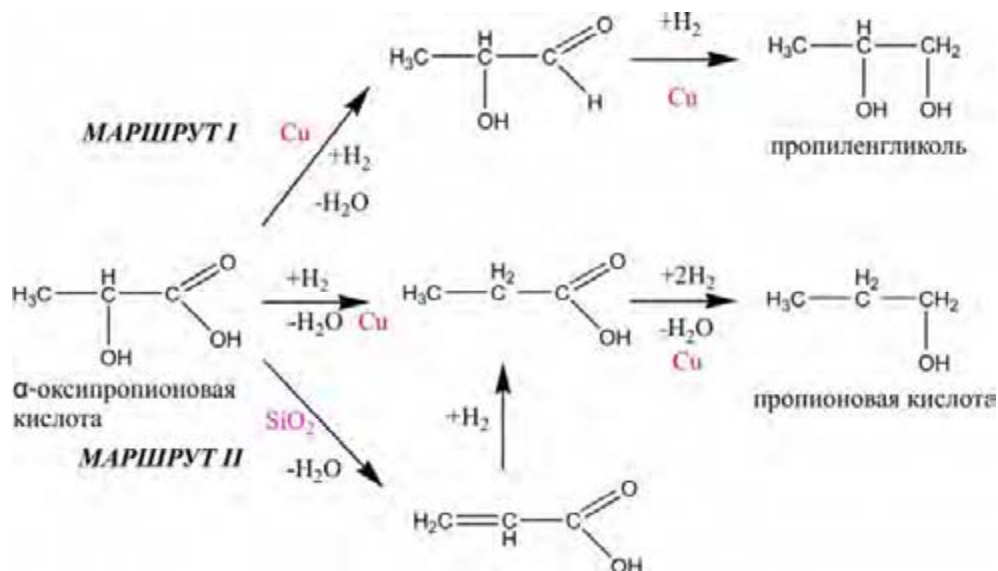


Рис. 2. Схема превращения  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты в пропиленгликоль и пропионовую кислоту.

каталитическую активность в реакции гидрирования  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты только после их восстановительной активации в атмосфере водорода. Предполагено, что различия в каталитической активности могут быть связаны с количеством и доступностью металлической меди, образующейся в ходе восстановления оксидных предшественников катализаторов. Наибольшая величина конверсии молочной кислоты достигается на медно-кремниевом катализаторе Хризоколла-подобной структуры (Рис. 1). Изучены кинетические закономерности селективного парофазного гидрирования  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты. Выяснены факторы, определяющие скорость, состав продуктов гидрирования и селективность образования пропиленгликоля.

Показано, что превращение молочной кислоты протекает по двум параллельным маршрутам: по маршруту I с образованием пропиленгликоля, по маршруту II с образованием пропионовой кислоты (Рис. 2). Предполагено, что в результате диссоциативной адсорбции  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты происходит образование промежуточных ацильных форм, последовательное гидрирование которых на поверхности восстановленной меди приводит к образованию  $\alpha$ -оксипропионового альдегида и, затем, пропиленгликоля. Маршрут II, по-видимому, реализуется в

## ОР-II-31

результате дегидратации промежуточных форм на кислотных центрах носителя с образованием C=C двойной связи и последующего ее гидрирования на поверхности восстановленной меди. Эта модель хорошо согласуется с результатами исследования механизма гидрирования уксусной кислоты [2], а также молочной кислоты на медьнанесенных катализаторах [3].

Найденные закономерности превращения  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты могут быть использованы для разработки эффективного управления селективностью каталитического синтеза пропиленгликоля на медьсодержащих катализаторах в мягких условиях.

### Литература:

- [1] H.H. Shmant Organic Building Blocs of the Chemical industry, Wiley, New York, New York pp.281-283 (1989).
- [2] R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Adv.Catal. 46 (2001) 161.
- [3] R.D. Cortright, M.Sanchez-Castillo, J.A. Dumesic, Appl.Catal. B 39 (2002) 353

**TRANSFORMATION OF SULFUR ORGANIC COMPOUNDS IN  
HYDROREFINING OF STRAIGHT-RUN AND SECONDARY OIL DISTILLATES****Ishmiyarov M.Kh., Smirnov V.K.<sup>1</sup>, Kadnikov V.L., Irisova K.N.<sup>1</sup>, Talisman E.L.<sup>1</sup>,  
Galiev R.F.**JSC "Salavatnefteorgsintez", Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia  
<sup>1</sup>ООО "Company Katakhim", Moscow, Russia  
E-mail: galiev@e-mail.ru**ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ  
ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННЫХ И ВТОРИЧНЫХ НЕФТЯНЫХ  
ФРАКЦИЙ****Ишмияров М.Х., Смирнов В.К.<sup>1</sup>, Кадников В.Л., Ирисова К.Н.<sup>1</sup>, Талисман Е.Л.<sup>1</sup>,  
Галиев Р.Ф.**ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Салават, Башкирия  
<sup>1</sup>ООО «Компания КАТАХИМ», Москва  
E-mail: galiev@e-mail.ru

В настоящее время стала актуальной задача получения компонентов дизельных топлив со сверхнизким содержанием остаточной серы (50 ppm и менее) из сырья с высоким содержанием гетеросоединений, полициклических ароматических и непредельных углеводородов.

Решить поставленную задачу можно путем оптимизации гидрогенизационных процессов, в основе которых лежат реакции гидрогенолиза сероорганических соединений.

В настоящей работе на примере гидрооблагораживания смеси прямогонных и вторичных среднестиллятных и бензиновых фракций изучены реакции превращения различных сероорганических соединений (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены).

На основании полученных результатов определены подходы к разработке состава каталитической системы и технологических параметров ее эксплуатации при переработке различных видов сырья для получения компонентов дизельных топлив со сверхнизким содержанием серы.

Показано, что смесевое сырье отличается от прямогонного не только более высоким содержанием общей серы и тиофеновых соединений. Различен также и состав тиофеновых соединений. Тиофеновые соединения прямогонного сырья представлены только дибензотиофенами. В смесевом сырье, в отличие от прямогонного, обнаружены

## ОР-II-32

алкилтиофены (введены с бензином висрекинга) и фенантрентиофены (введены с газойлем висбрекинга) (рис. 1).

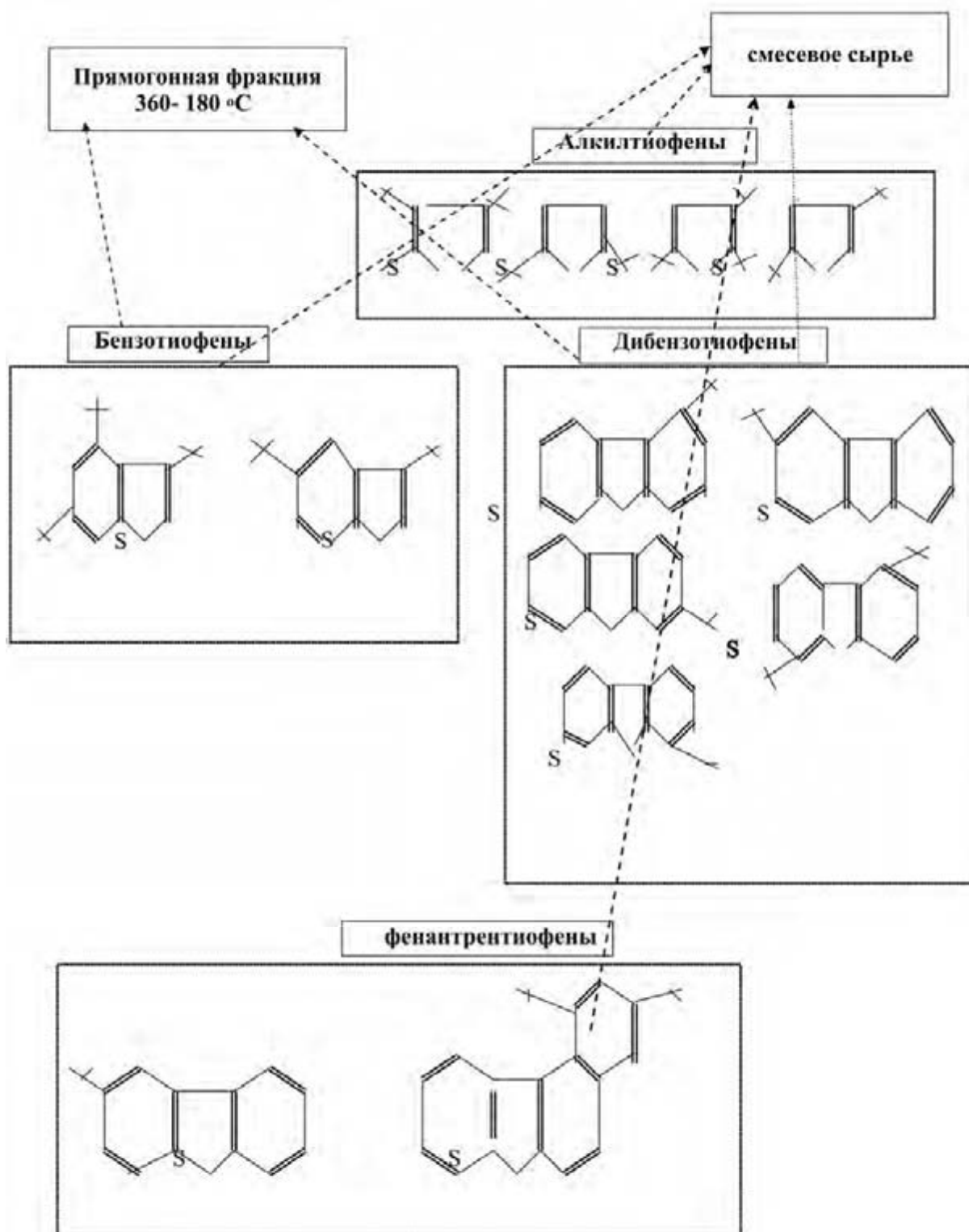
Приведены температурные интервалы, при которых преимущественно осуществляются реакции разрыва связи C-S меркаптановых, сульфидных и тиофеновых соединений.

Рассмотрен набор реакций, по которым может проходить превращение тиофеновых соединений на алюмокобальт- и алюмоникельмолибденовых катализаторах.

Показано, что эффективность превращения практически всех групп сероорганических соединений, идентифицированных в сырье, на каталитической системе, состоящей из алюмоникель- и алюмокобальтмолибденовых катализаторах выше, чем только на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом катализаторе. Наибольший эффект каталитической системы, состоящей из алюмокобальт- и алюмоникельмолибденовых катализаторах зафиксирован в реакциях превращения тиофеновых соединений.

Результатом данной работы является разработка конкретной каталитической системы для гидрооблагораживания реального высокосернистого сырья с целью получения компонентов дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы.

Рисунок 1



**CATALYTIC COALS PROCESSING INTO LIQUID FUEL:  
MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF COALS**

**Kairbekov G.K., Aybakirov E.A., Eshova G.T., Miltikbaieva G.K.**

Al-Farabi Kazakh National University, Chemical Faculty, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: rinctm@kazsu.kz

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕЙ В ЖИДКОЕ ТОПЛИВО:  
МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЕЙ**

**Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Ешова Ж.Т., Мылтыкбаева Ж.К.**

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
E-mail: rinctm@kazsu.kz

Применение метода механической активации углей является одной из стадий их подготовки к переработке, это позволяет эффективно управлять процессами получения продуктов термодеструкции. Так, механическая обработка бурых углей приводит к существенным химическим изменениям их структуры, которые в свою очередь оказывают влияние в процессе каталитической гидрогенизации на характеристики получаемых продуктов.

В докладе приведены результаты исследования влияния предварительной обработки угля путем механических воздействий на его характеристики в процессе гидрогенизации. В качестве катализаторов использовались природные бокситы ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ : 23,7 %,  $\text{SiO}_2$ : 5,1 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5,1 % и др.).

Для выявления влияния механической активации на процесс гидрогенизации исходный уголь измельчали в шаровой мельнице. Механическую обработку угля проводили в течение 15, 30, 60 минут. Процесс механической активации углей – это их измельчение, приводящее к увеличению удельной поверхности за счет уменьшения размеров частиц и вскрытия недоступных ранее пор. При интенсивном механическом воздействии на уголь, наряду с диспергированием происходит их активация, сопровождающаяся значительными структурными изменениями органической массы угля (ОМУ). Показано, что при гидрогенизации диспергированных углей выход жидких продуктов возрастает (таблица 1).

Максимальный выход наблюдается при 30 минутной обработке. Дальнейшее измельчение угля не влияет на выход жидких продуктов. Очевидно, при больших временах механоактивации в этих условиях устанавливается динамическое равновесие:

скорость образования свободных радикалов за счет механодеструкции становится соизмеримой со скоростью их рекомбинации.

Таблица 1

Влияние механической обработки угля на выход жидких продуктов

( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=15\text{ мин}$ ,  $m_k$  (боксит-094) = 0,67г)

Время обработки, мин.	$P_{\max}$ , МПа	Выход жидких продуктов, мас. %				Выход газа, мас. %	Выход шлама, мас. %	Потери, мас. %
		До 180 $^{\circ}\text{C}$	180-250 $^{\circ}\text{C}$	250-320 $^{\circ}\text{C}$	$\Sigma_{\text{жп}}$			
0	2,8	12,8	10,3	25,8	48,9	12,0	36,5	2,6
15	3,0	13,2	13,0	25,7	51,9	13,8	30,5	3,8
30	3,1	14,2	12,4	27,9	54,5	13,9	27,7	3,9
60	3,2	13,9	10,7	28,1	52,7	13,2	30,4	3,7

Об этом свидетельствует исследование парамагнитных свойств исходного и предварительно диспергированных углей ( метод ЭПР, таблица 2).

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР исходного угля и после механообработки

Время активации, мин	Ширина линии, эрстеда	Концентрация СРС, $\text{N} \cdot 10^{17}$ спин/г	g-фактор
0	4,0	1,9	2,0021
15	4,1	2,3	2,0022
30	4,5	2,7	2,0018
60	4,4	2,4	2,0026

Анализ этих измерений показывает, что в результате механической обработки наблюдается увеличение концентрации свободнорадикальных состояний (СРС) в зависимости от времени его активации. В активированном в течение 60 мин угле наблюдается снижение концентрации СРС. Это свидетельствует о том, что при более продолжительной обработке угля происходит рекомбинация образующихся свободных радикалов. Методом ЭПР было также выявлено увеличение концентрации ионов трехвалентного железа, содержащегося в угле.

Основными катализаторами расщепления угольных макромолекул являются соединения железа, главным образом Fe (III). В минеральной части углей содержится до ~ 20% оксидов Fe (II,III ). При механоактивации угля наблюдается увеличение

### ОР-II-33

концентрации трехвалентного железа, то есть часть железа, находящаяся в двухвалентном состоянии, в результате механоактивации окисляется в трехвалентное, что положительно влияет на процесс гидрогенизации и приводят к возрастанию выхода жидких продуктов[1-3].

#### Литература

- 1 Лебедева В.В., Хренкова Т.М., Голденко Н.Л. Химия твердого топлива.-1978.-№6.- С.144-146.
- 2 Полубенцева М.Ф., Дуганова В.В., Баженов Б.А., Михайленко Г.А. Химия твердого топлива.-1997. -№ 6.-С. 62-70.
- 3 Каирбеков Ж.К., Якупова Э. Н., Каирбеков А.Ж., Ешова Ж.Т., Аблайхан А. Вестник КазГУ. Серия химическая. –2000. -№ 1.–С. 26-33.



## FCC GASOLINE SULFUR REDUCTION ADDITIVES: ACTIVITY AND MECHANISMS

**Travert A., Can F., Mahjoubi F., Maugé F., Hu R.<sup>1</sup>, Wormsbecher R.F.<sup>1</sup>**

Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, UMR CNRS - ENSICAEN, Caen, France

<sup>1</sup>W.R. Grace & Co.- Conn. 7500 Grace Drive Columbia, MD 21044 USA

E-mail: arnaud.travert@ensicaen.fr

Desulfurization activity of gasoline sulfur reduction additives (GSR) based on Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been evaluated in the cracking of model and regular FCC feeds in a SCT-MAT unit. This additive did not significantly change the selectivity of the cracking catalyst but significantly reduced gasoline sulfur contents. The mechanism of sulfur reduction by Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been further investigated using infrared spectroscopy at reaction conditions close to those used in FCC.

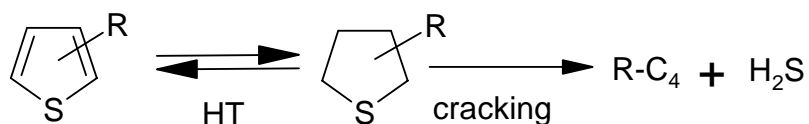
Catalytic cracking units account for one third of the gasoline pool but are at the origin of 90 % of gasoline sulfur [1]. The use of GSR additives (Gasoline Sulfur Reduction) with the FCC catalyst allows to significantly reduce sulfur content of the gasoline cut. In this communication, the effect of Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2, 3] additives is evaluated in the cracking of model (hexadecane-hexylthiophene) and regular FCC feeds in a Short Contact Time Microactivity Test unit (SCT-MAT). The mechanism of sulfur reduction by these additives has been further investigated using infrared spectroscopy at reaction conditions (*operando*) close to those used in FCC.

Blending Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive with the FCC catalyst does not significantly change cracking selectivities. On the other hand, a significant decrease of the sulfur content of the gasoline cut is observed. This additive allow to completely eliminate tetrahydrothiophene (THT) and to significantly reduce thiophene as well as light alkylthiophenes. Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive itself is very active and selective for THT catalytic decomposition, leading to butadiene and H<sub>2</sub>S. Essential spectral features occurring on the surface during the reaction are perturbation of surface OH groups due to hydrogen bond formation and continuous increase of intensity of bands at 1560 and 1450 cm<sup>-1</sup> (Figure 1B). Identical species are formed by butadiene alone, showing that during THT decomposition, they are formed by reaction of the product (butadiene) on the surface. Isotopic O<sup>16</sup>/O<sup>18</sup> exchange of surface oxygen of the catalysts allow us to assign these bands to ν(CO) stretching vibrations of carboxylate species. Catalyst deactivation is correlated with the amount of carboxylates accumulated on the surface, showing that such species poison active sites for THT decomposition. The participation of Lewis acid sites to the reaction has been directly evidenced in *operando* conditions: pyridine

## OP-II-34

adsorption show that strongly coordinated pyridine leads to a poisoning of the catalyst. Besides, the correlation between deactivation and surface carboxylates accumulation indicates that basic oxygen atoms are also involved in the reaction mechanism. Our results suggest that Lewis acid-base pairs are active sites for THT decomposition on Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives. We propose that decomposition mechanism of THT proceeds by strong coordination of THT on Lewis acid sites through the sulfur atom followed C-S bond breaking (beta-elimination mechanism). This leads to the formation of a surface thiolate which is easily transformed into butadiene by subsequent C-S cleavage, sulfur being released in the form of H<sub>2</sub>S.

Contrary to THT, thiophene shows minute reactivity on Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This contrasts SCT-MAT results that show that Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> blended with a FCC catalyst is effective to reduce thiophene and alkylthiophenes. As outlined in the literature, hydrogen transfer (HT) to thiophenic compounds is the main route for their desulfurization by the FCC catalyst.



**Scheme 1**

At reaction conditions, the cracking catalyst essentially gives rise to THT dehydrogenation, leading to thiophene whereas Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is more active and much more selective for THT decomposition (95 % vs. 45 %). Our results thus show that in actual FCC conditions, Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives lead to a reduction of gasoline thiophenic compounds by an efficient decomposition of tetrahydrothiophenes produced by hydrogen transfer on the FCC catalyst.

### References:

- 1 Habib Jr., E. T.; Zhao, X.; Yaluris, G.; Cheng, W. C.; Boock, L. T.; Gilson, J. P., in *Zeolites for Cleaner Technologies* Ed. Guisnet, M.; Gilson, J. P. (Imperial College Press, London, 2002), 105.
- 2 Kim, G.; Wormsbecher, R. F. US Patent 5,376,608, (1994).
- 3 Hu, R.; Zhao, X.; Wormsbecher, R. F.; Ziebarth, M. S.; US patent application US 2005/0205464 A1 (2005).
- 4 Chester, W. C.; Roberie, T.; Timkent, H. K. C.; Ziebarth, M. S.; US patent application US 2002/0179498 A1 (2002).

**NOVEL HETEROGENIZED NICKEL CATALYSTS IN THE REACTIONS WITH  
NORBORNADIENE PARTICIPATION**

**Flid V.R., Dmitriev D.V., Leont'eva S.V., Katsman E.A.**

Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

E-mail: vflid@rol.ru

**НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ НОРБОРНАДИЕНА**

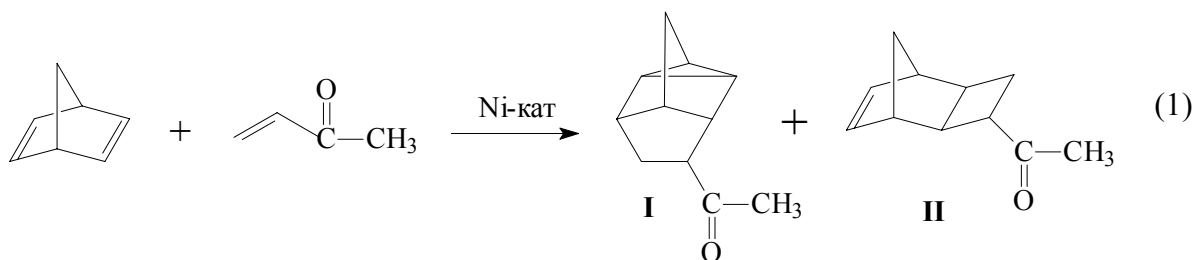
**Флид В.Р., Дмитриев Д.В., Леонтьева С.В., Кацман Е.А.**

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: vflid@rol.ru

Содимеризация норборнадиена (НБД) с функционально замещенными алкенами является перспективным способом получения новых модифицированных карбоциклических структур, имеющих широкие области применения. Реализация таких реакций в одну технологическую стадию весьма затруднена. Тем не менее, в присутствии гомогенных никелевых катализаторов удается осуществить содимеризацию НБД с олефинами, двойная связь которых активирована сильным электроноакцепторным заместителем. Так, в реакции НБД с метилвинилкетонам (МВК) происходит образование пространственных изомеров 8-ацетилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонана (I) и 3-ацетил-трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ена (II) (реакция 1):



Количество каталитических систем, позволяющих осуществить такую реакцию, ограничено, при этом большая их часть проявляет активность в условиях гомогенного катализа, приводя к образованию смеси экзо- и эндо-изомеров I [1-3].

Реализация [2+2]-циклоприсоединения, приводящего к продукту II, отмечена только для гетерогенного катализатора, представляющего собой хлорид никеля, нанесенный на гидроксид алюминия и восстановленный тяжелыми алканами (C<sub>16</sub> – C<sub>20</sub>)

## ОР-II-35

в атмосфере азота при 550 °С с последующей модификацией трифенилфосфином [4], однако соединение II, весьма перспективное как полупродукт для дальнейших превращений с участием напряженной норборненовой двойной связи (линейная и метатезисная полимеризация, аллилирование и др.), образуется в минорных количествах (до 20 %).

Ключевым этапом формирования катализаторов подобного типа является высокотемпературное восстановление соли никеля тяжелым углеводородом (желательно, чтобы температура его кипения превышала 200 – 250 °С) с одновременным формированием связей никель – углерод. Исследования закономерностей его формирования совокупностью физико-химических методов позволили высказать предположение о возможности генерирования карбеновых или карбидных соединений никеля, которые в условиях реакции способны образовывать каталитически активные комплексы [5].

Нами разработан новый технологичный катализатор, позволяющий повысить селективность по норборненовому производному II, а также общую производительность процесса содимеризации.

Общий подход к генерированию каталитически активных центров учитывает особенности механизма реакции гомодимеризации НБД [6-8]. Он заключается в предварительном образовании металлорганических соединений восстановленного никеля с НБД, формировании комплексов определенного состава и строения, и их последующем термическом разложении. Такой подход позволяет получать моноядерные комплексы никеля, которые в дальнейшем становятся основой катализаторов с более высокой удельной активностью и селективностью благодаря однородности структуры. Из исходных металлорганических соединений никеля ( $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ni}(1,5\text{-COD})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и др.) в массе НБД формируются гомонорборнадиеновые комплексы никеля  $\text{Ni}(\text{НБД})_2$  и  $\text{Ni}(\text{НБД})_3$ , находящиеся в равновесии. Синтез активного компонента катализатора проводили в вакууме (0,5÷2 Па) или в атмосфере очищенного и осушенного инертного газа (азота или аргона).

Полученный катализатор испытывали в реакции содимеризации НБД и МВК (каталитическая система 1, КС–1). Кроме того, учитывая, что фосфиновые лиганды оказывают значительное влияние на закономерности процесса, КС–1 дополнительно обрабатывали в вакууме при 25 °С эквимольным по отношению к никелю количеством трифенилфосфина (ТФФ) (каталитическая система 2, КС–2). Проведенные испытания показали, что селективность реакции по индивидуальным продуктам может быть

повышена до 60-80 %. Производительность катализатора возрастает в 8-15 раз, а число каталитических циклов превышает 10000, что является необычно высоким для реакций с участием НБД. Подобные эффекты отмечены также при гомодимеризации НБД и его каталитическом аллилировании.

Высокая активность и селективность разработанных каталитических систем по сравнению с известными объясняется, по-видимому, более равномерным и однородным распределением атомов никеля на поверхности носителя, отсутствием широкого спектра кластеров никеля или других полиядерных образований. Очевидно, такой способ генерирования и нанесения активного компонента в виде предварительно восстановленного металлокомплексного соединения может приводить к реализации матричного эффекта – одного из важнейших направлений повышения селективности химических реакций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 05-03-32258 и 05-03-08134 офи-а).

#### Литература:

- Smith M., March J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure* (5<sup>th</sup> ed.). New York: Wiley. 2001. P. 1021.
- Lautens M., Tam W. *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Liebeskind L.S., Ed. JAI Press: Greenwich. 1996. P. 125-168.
- Дмитриев Д.В., Манулик О.С., Флид В.Р. // *Кинетика и катализ*. 2004. Т. 45. С. 181.
- Ветрова О.Б., Кацман Е.А., Жаворонков И.П., Карасев Ю.З., Долгий И.Е. // *ЖОрХ*. 1991. Т. 27. С. 2624.
- Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. // *Кинетика и катализ*. 1998. Т. 39. С. 56.
- Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. С. 658.
- Флид В.Р., Кузнецов В.Б., Григорьев А.А., Белов А.П. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. С. 666.
- Flid V.R., Manulic O.S., Dmitriev D.V., Kouznetsov V.B., Evstigneeva E.M., Belov A.P., Grigor'ev A.A. // *Eurasian Chemico-Technological J.* 2001. № 3. P. 201.

**INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF OXIDATION OF  
1-BUTENE OVER A VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>-CATALYST IN THE PRESENCE OF WATER****Suprun W.Ya., Sadovskaya E.M.<sup>1</sup>, Papp H., Eberle H.-J.<sup>2</sup>, Rüdinger C.<sup>2</sup>**

University of Leipzig, Leipzig, Germany, University of Lviv, Lviv, Ukraine

<sup>1</sup>Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia<sup>2</sup>Consortium für elektrochemische Industrie, München, Germany

E-mail: suprun@chemie.uni-leipzig.de

**Introduction**

Acetic acid (AcOH) on industrial scale is mainly produced by carbonylation of methanol and liquid phase oxidation of ethylene and butane [1]. Gas phase oxidation of n-butenes on VO<sub>x</sub> catalyst is also a potential route for the production of AcOH on a smaller industrial scale of about 100 T tons per year. The mechanism of butene oxidation to AcOH is still a matter of discussion. Seiyama et al. proposed an oxihydrative scission mechanism involving water as a reactant [2]. In contrast, Kaneko et al. suggested a reaction mechanism without the participation of H<sub>2</sub>O [3]. This investigation is aimed at elucidating the reaction pathway for oxidation of 1-butene using VO<sub>x</sub> catalysts in presence and absence of water, taking in to consideration different views from literature. The oxidation of various potential intermediates and influence of water on reaction was studied using steady state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) with periodic <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O switching.

**Experimental**

VO<sub>x</sub>/SbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> and VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by spray-drying of a suspension of TiO<sub>2</sub> and suitable vanadium/ antimony precursor. The catalytic experiments were carried out at an atmospheric pressure in a continuous flow tubular quartz-glass reactor in the temperature range of 120 to 360 °C. The influence of various reaction conditions (residence time, temperature and concentration of O<sub>2</sub>) on reaction was also studied. The initial concentration of 1-butene was maintained at 1.4 %, while individual concentrations of the dosed potential intermediates 2-butanol (BuOH), acetaldehyde (AcH), methyl ethyl ketone (MEK) and propionaldehyde (PA) amounted to 0.12 %. <sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O streams were switched and especially water concentration was broadly varied. A mass spectrometer (Omni-Star GSD 300 C2, Pfeiffer-Vacuum) was used for on line-analysis of reactants and oxidations products, enabling a parallel detection of up to 80 fragments in a detection interval from 0.1-5 sec. This system was equipped with an additional gas stream selector (GSS 300, Pfeiffer-Vacuum) to

provide stable experimentation of analysing the reaction products. Additionally, GC and GC-MS was also used to identify various products.

### Results and Discussion

In the oxidation of 1-butene more than 30 products were identified by on line MS and GC-MS including C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> carboxylic acids and anhydrides with AcOH as main product (70 % selectivity). Along with these products, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcohols, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> mono- and dicarbonyl compounds, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> carboxylic acid and esters, butadiene, dioxolane and dioxane derivatives and products of total oxidation were identified. It was observed that the selectivity of AcOH increased with increase in residence time and conc. of O<sub>2</sub>. The highest selectivity of AcOH was found in a temperature interval from 200 to 230 °C.

In the SSITKA measurements the distribution of <sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O in the oxidation products was determined after single or periodic switching of <sup>16</sup>O to <sup>18</sup>O. During the oxidation of 1-butene in presence of water, it was found that the isotope transfer from O<sub>2</sub> in AcOH was fast but limited

(Fig. 1a) The degree of isotope replacement in AcOH and in presence of H<sub>2</sub>O was app. 10 % at 160 °C and increased to 25-35 % with increase of the reaction temperature to 260 °C.

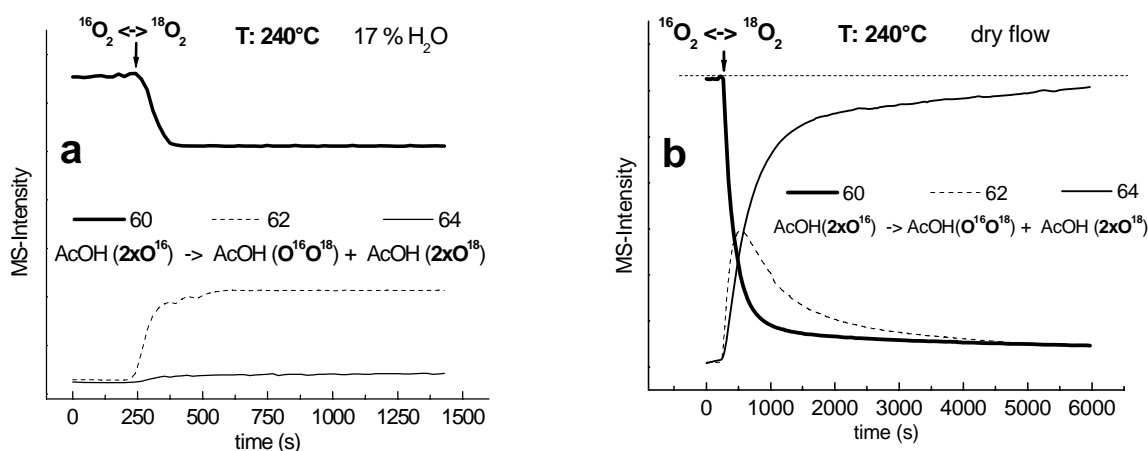


Fig. 1: O-isotopes exchange in acetic acid (AcOH) during the oxidation of 1-butene in presence (17%) (a) and absence (b) of water, catalyst: VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>

These results clearly indicated that water participated in the reaction and an O-isotope exchange took place between oxygen and adsorbed water molecules on the catalyst surface, which limited isotope exchange during the oxidation of 1-butene in presence of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O. The water was involved in reaction steps such as the formation of 2-BuOH and/or AcOH [6]. Alternative mechanisms of the <sup>18</sup>O-isotope transfer during the oxidation of 1-butene in absence and presence of water are developed.

## OP-II-36

During the oxidation of 2-BuOH with O<sub>2</sub> in presence of water, selectivities of AcOH of about 30 % and MEK of 10 % were obtained. On the contrary, in the oxidation of MEK under identical reaction conditions the selectivity of AcOH formation amounted to 75 %. This suggests that AcOH is mainly formed via MEK and not through 2-BuOH alone. The reaction rates and selectivity of acetic acid from various reactants decreased in the temperature range of 170 to 200 °C in the order: AcH > MEK > PA > 2.BuOH > 1-butene. Dioxolane and dioxane derivatives formed by dimerisation of ethyloxirane (Et-Ox) and dimethyloxirane (Di-Me-Ox), were found as intermediate products in the oxidation of 1-butene [4]. Due to their low thermal stability, oxiranes react to MEK and n-butyl aldehyde (BA) by ring opening reaction. Further, the formation of C<sub>4</sub> glycols (Bu-diols) and their corresponding esters were observed in presence of water and carboxylic acids.

The selectivity for the formation of AcOH and maleic anhydride (MA) was found to be temperature dependent. In low temperature range from 160 to 240 °C, AcOH was predominantly formed while at high temperature range 320 -360 °C MA was favoured., The formation of AcOH and MA was found to be more in presence of water compared to the reaction in absence of water. At high temperatures dehydration of C<sub>4</sub> glycols to butadiene was favoured leading to the formation of maleic acid and MA [5].

In conclusion AcOH is formed i) by oxidative cleavage of MEK formed from 2-BuOH and ii) from MEK via formation of oxiranes. Temperature and presence of water strongly determine the formation of AcOH and other products by influencing the different pathways of the reaction network.

This work was supported by the German Federal Ministry of Education and Research (grant no. 03C0323C).

### References:

- [1] ChemSystems „Acetic Acid / Anhydride 97/98-1”, January 1999
- [2] T. Seiyama, K. Nita, T. Maehara, N. Yamazoe, Y. Takita, J. Catal. 49 (1977) 164
- [3] K. Kaneko, T. Hoshino, S. Wada, Bull. Jap. Petrol. Inst. 16 (1974) 24
- [4] A. Fasi, Stud. Surf. Science Catalysis, 130 (2000) 841
- [5] G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, NewYork, 2001
- [6] W. Y. Suprun, et. all, Appl. Catal General A 289 (200530), 66.



**DISCRIMINATION OF KINETIC MODELS OF THE  
 $\alpha$ -METHYLSTYRENE OLIGOMERIZATION PROCESS**

**Balaev A.V., Grigorieva N.G., Khazipova A.N., Galyautdinova R.R., Kutepov B.I.**

Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Ufa, Russia

E-mail: abalaev@ufanet.ru

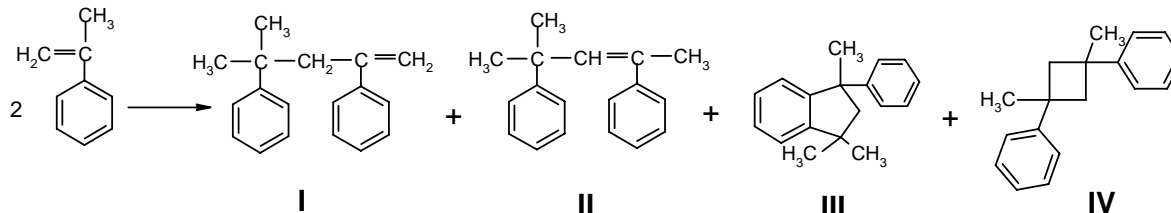
**ДИСКРИМИНАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ  
В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА**

**Балаев А.В., Григорьева Н.Г., Хазипова А.Н., Галяутдинова Р.Р., Кутепов Б.И.**

Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа

E-mail: abalaev@ufanet.ru

Основными продуктами олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола являются, в основном, димеры линейной и циклической структур (I-IV): 4-метил-2,4-дифенилпентен-1 (или  $\alpha$ -димер – I), 4-метил-2,4-дифенилпентен-2 (или  $\beta$ -димер – II), 1,1,3-триметил-3-фенилиндан (или циклический димер – III) и, в определенных условиях, цис/транс-1,3-диметил-1,3-дифенилцикло-бутан (IV) [1-3]. Кроме того, спустя некоторое время после начала реакции, в катализате появляются тримеры.



С целью исследования кинетических закономерностей протекания реакции была проведена серия опытов, в ходе которых исследовалось влияние температуры, концентрации катализатора и продолжительности опыта на конверсию  $\alpha$ -метилстирола, выход и состав продуктов олигомеризации. Кинетические зависимости получены в присутствии цеолита NaHY с  $M=6,0$  и степенью декаатионирования 53%мас.

На основании проведенных экспериментов и анализа литературных данных предложена схема химических превращений (1)  $\alpha$ -метилстирола на цеолите NaHY, которая включает в себя 9 стадий.

Кинетические уравнения, соответствующие схеме превращений (1), проанализированы в виде двух функциональных зависимостей: в рамках закона действующих масс (ЗДМ) – второй столбец (1), а также в виде зависимостей Лэнгмюра-Хиншельвуда (Л-Х) – третий столбец (1). Предполагается торможение реакций исходным  $\alpha$ -метилстиролом, т.е.  $Z=1+b \cdot X_1$ .

## ОР-II-37

1. $2X_1 \Leftrightarrow X_2$	$W_1 = K_1 X_1^2 - K_{10} X_2$	$W_1 = (K_1 X_1^2 - K_{10} X_2) / Z$
2. $2X_1 \Leftrightarrow X_3$	$W_2 = K_2 X_1^2 - K_{11} X_3$	$W_2 = (K_2 X_1^2 - K_{11} X_3) / Z$
3. $2X_1 \rightarrow X_4$	$W_3 = K_3 X_1^2$	$W_3 = K_3 X_1^2 / Z$
4. $X_2 \Leftrightarrow X_3$	$W_4 = K_4 X_2 - K_{12} X_3$	$W_4 = (K_4 X_2 - K_{12} X_3) / Z$
5. $X_2 \rightarrow X_4$	$W_5 = K_5 X_2$	$W_5 = K_5 X_2 / Z$
6. $X_3 \rightarrow X_4$	$W_6 = K_6 X_3$	$W_6 = K_6 X_3 / Z$
7. $X_1 + X_2 \rightarrow X_5$	$W_7 = K_7 X_1 X_2$	$W_7 = K_7 X_1 X_2 / Z$
8. $X_1 + X_3 \rightarrow X_5$	$W_8 = K_8 X_1 X_3$	$W_8 = K_8 X_1 X_3 / Z$
9. $X_1 + X_4 \rightarrow X_5$	$W_9 = K_9 X_1 X_4$	$W_9 = K_9 X_1 X_4 / Z$

(1)

Все экспериментальные данные получены в изотермических условиях в периодическом реакторе с мешалкой. Достаточно корректно гетерогенно-каталитические процессы в таком реакторе могут быть описаны в приближении идеального смешения. При разработке математического описания учитывалось также, что реакции протекают с заметным уменьшением числа молей реакционной смеси.

Тогда, математическое описание процесса олигомеризации  $\alpha$ -метил-стирола в изотермическом реакторе идеального смешения представляется системой уравнений (2), (3).

$$\frac{dN}{dt} = \frac{G_k}{V_p} \sum_j \delta_j W_j = F_N, \quad \delta_j = \sum_i v_{ij}, \quad j=1 \dots 9 \quad (2)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i - x_i F_N}{N}, \quad F_i = \frac{G_k}{V_p} \sum_j v_{ij} W_j, \quad i=1 \dots 5 \quad (3)$$

с начальными условиями –  $t=0$ :  $x_i = x_i^0$   $N=1$ ;

где  $x_i$  – концентрации компонентов (мольные доли);  $i=1$  –  $\alpha$ -метилстирол,  $i=2$  –  $\alpha$ -димер,  $i=3$  –  $\beta$ -димер,  $i=4$  – циклический димер,  $i=5$  – тримеры;  $N=C/C_0$  – относительное изменение числа молей реакционной смеси;  $v_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты, определяемые схемой превращений (1);  $C$  – мольная плотность реакционной смеси;  $G_k$  – вес катализатора;  $V_p$  – объем реактора;  $t$  – время.

С помощью математического описания (2)-(3) с кинетическими уравнениями (1) решена обратная кинетическая задача и найдены численные значения кинетических параметров. Сравнение расчетных и экспериментальных данных приведено в табл.1. Точность описания экспериментальных данных по изменению концентраций компонентов находится в пределах погрешности количественного анализа как для кинетической модели с уравнениями ЗДМ, так и уравнениями Л-Х.

Однако при увеличении содержания катализатора до 10% мас. и повышения температуры до 100 °С, т.е. в условиях предполагаемой практи-ческой реализации процесса, кинетические уравнения в виде зависимостей Лэнгмюра-Хиншельвуда более точно описывают данные эксперимента. Поэтому при последующем моделировании процесса предполагается их использование.

Таблица 1

Время (ч)	X <sub>1</sub>			X <sub>2</sub> + X <sub>3</sub>			X <sub>4</sub>		
	Опыт	ЗДМ	Л-Х	Опыт	ЗДМ	Л-Х	Опыт	ЗДМ	Л-Х
80°С, 5 %(мас.) катализатора									
0,5	58,6	68,7	69,1	35,5	28,3	28,3	2,0	1,6	2,0
1,0	51,1	51,9	52,5	42,2	42,5	42,0	2,4	2,5	3,1
2,0	41,0	34,5	35,3	51,1	56,3	56,4	3,1	3,4	4,3
3,0	31,1	25,8	26,5	59,6	62,8	63,1	3,1	3,9	5,0
80°С, 10 %(мас.) катализатора									
0,5	39,2	46,3	44,4	50,3	51,6	50,3	3,2	3,1	3,0
1,0	30,1	26,8	27,8	58,6	64,3	63,6	4,0	4,0	4,0
2,0	17,3	15,2	15,5	70,5	72,5	72,1	4,6	4,7	4,8
3,0	10,0	10,5	10,5	77,3	75,3	74,5	5,1	5,0	5,2
90°С, 5 %(мас.) катализатора									
0,5	38,7	40,9	43,8	49,8	52,3	50,2	6,5	5,3	5,0
1,0	27,5	25,5	26,4	60,1	65,0	64,7	6,6	6,6	6,5
2,0	14,4	14,4	14,1	73,2	73,2	73,9	7,1	7,6	7,6
3,0	7,8	9,8	9,4	78,0	75,9	76,8	8,0	8,0	8,1
90°С, 10 %(мас.) катализатора									
0,5	35,3	38,9	35,5	50,8	52,2	54,7	6,9	5,8	6,3
1,0	23,1	22,5	21,3	62,4	64,1	65,0	7,2	7,4	7,7
2,0	11,5	11,5	11,5	70,3	70,3	70,3	7,8	8,5	8,7
3,0	5,1	7,4	7,7	74,7	71,4	71,3	9,2	8,9	9,2
100°С, 5 %(мас.) катализатора									
0,5	29,1	24,7	29,1	59,8	64,7	62,2	6,6	7,7	7,2
1,0	12,4	13,8	12,2	72,1	72,4	75,6	8,9	8,9	8,9
2,0	2,0	7,1	4,3	80,6	75,8	80,2	10,1	9,8	9,8
3,0	1,0	4,6	2,3	80,6	76,0	80,4	11,2	10,4	10,1
100°С, 10 %(мас.) катализатора									
0,5	9,0	9,5	9,4	75,2	74,7	75,1	10,2	11,3	12,4
1,0	5,1	4,8	4,7	77,5	77,3	76,6	11,7	12,8	14,1
2,0	3,2	2,2	2,3	73,0	74,8	74,5	17,1	15,7	16,6
3,0	1,0	1,3	1,5	72,3	71,0	71,8	18,9	18,9	18,6

## Литература

- 1 Shaudhuri B., Sharma M.M. Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V.12. №28. P.1757.
- 2 Исаков Я.И., Миначев Х.М., Шарф В.З. Нефтехимия. 1999. Т.39 №4. С.278.
- 3 Талзи В.П., Доронин В.П., Сорокина Т.П. ЖПХ. 2000. Т.73. Вып.5. С.787

**NEW COMPLEX COMPOUNDS OF Ti(IV) WITH  
AMINO-BIS(1,1-DIPHENYL ETHANOL) DERIVATIVES – CATALYSTS FOR  
OLEFINS POLYMERIZATION**

**Belokon Yu.N., Gagieva S.Ch.<sup>1</sup>, Tuskaev V.A.<sup>1</sup>, Sukhova T.A.<sup>2</sup>, Bravaya N.M.<sup>2</sup>,  
Bulychev B.M.<sup>1</sup>**

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

E-mail: sgagieva@yandex.ru

**НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА (IV)  
С ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНО-БИС(1,1-ДИФЕНИЛЭТАНОЛА) –  
КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

**Белоконь Ю.Н., Гагиева С.Ч.<sup>1</sup>, Сухова Т.А.<sup>2</sup>, Тускаев В.А.<sup>1</sup>, Бравая Н.М.<sup>2</sup>,  
Булычев Б.М.<sup>1</sup>**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

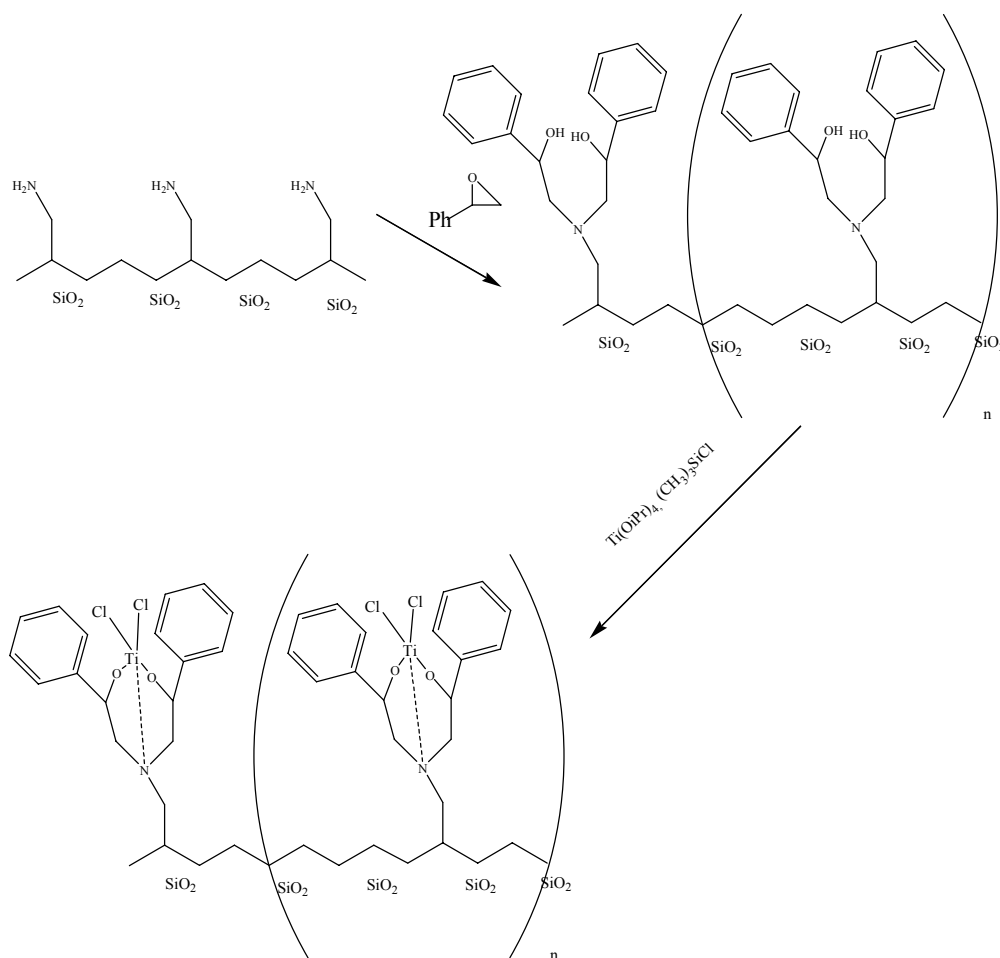
<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область

E-mail: sgagieva@yandex.ru

Разработаны методы синтеза нового семейства хелатирующих моно- и полидентатных ахиральных лигандов из ряда amino-bis(1,1-дифенилэтанола). С их участием получены координационные соединения, в состав которых входят один и два атома металла с самой разнообразной симметрией молекул. Состав, строение, физико-химические и химические свойства синтезированных соединений изучены современными методами физико-химического анализа и методами структурного анализа. Проведены детальные исследования по тестированию всех синтезированных комплексов титана с полученными комплексами на каталитическую активность в полимеризации этилена в гомогенных условиях. Изучено влияние структуры комплекса, соотношения концентрации метилалюмоксана, температур и концентраций комплексов и субстратов на удельную активность синтезированных комплексов.

Для полученных координационных соединений с amino-bis(1,1-дифенилэтанола) исследованы кинетические зависимости скорости образования полиолефинов от времени, температуры, соотношения исходных компонентов. Установлено, что увеличение мольного отношения AlMAO/Ti в них сопровождается постепенным ростом активности, которая стабилизируется при отношении 1050.

Для этих систем получены иммобилизованные каталитические системы, с использованием хемосорбента, содержащего аминогруппу. Для этого использовали несколько подходов, один из которых приведен ниже:



Проведена сравнительная оценка кинетики полимеризации этилена и пропилена на иммобилизованных и гомогенных системах при прочих равных условиях и с изменением температуры полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32771-а и 04-03-08018 офи\_а).

**STUDYING OF AROMATIC ISOCYANATES POLYMERIZATION BY THE ANIONIC MECHANISM**

**Davletbaeva I.M., Shkodich V.F., Gumerov A.M., Achmetshina A.I.**

Kazan State Technological University, Institute of Polymers, Kazan, Russia  
e-mail: Shkodich@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ИЗОЦИАНАТОВ ПО АНИОННОМУ МЕХАНИЗМУ**

**Давлетбаева И.М., Шкодич В.Ф., Гумеров А.М., Ахметшина А.И.**

Казанский государственный технологический университет, Институт полимеров,  
Казань

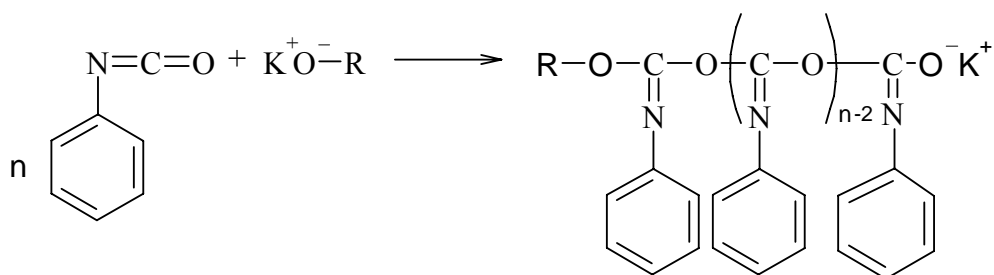
e-mail: Shkodich@mail.ru

Реакции ароматических изоцианатов представляют интерес для исследователей в связи с их способностью к многочисленным взаимодействиям, приводящим к формированию продуктов различной природы. Наиболее широкий круг реакций основан на способности изоцианатных групп раскрываться по полимеризационному типу. Изоцианаты относятся к классу ненасыщенных соединений с кумулированными двойными связями. Электронная плотность в NCO-группе распределена так, что азот и кислород обладают электронодонорными, а углерод - электроноакцепторными свойствами. Энергия связи C=O составляет здесь 635 кДж/моль, а C=N - 375 кДж/моль. Именно благодаря этому обстоятельству исследователями обнаруживается в основном факт раскрытия изоцианатной группы по N=C связи. Вместе с тем, существуют единичные публикации, где описываются реакции, в которых происходит раскрытие карбонильной составляющей изоцианатной группы. Реакция может осуществляться по катионному или по анионному механизму. Наиболее изученным и прогнозируемым является анионное инициирование.

В данной работе изучена возможность инициирования полимеризации ароматических изоцианатов с разрывом изоцианатных групп по карбонилу. Последнее оказалось возможным в результате использования в качестве инициаторов алкоголятов щелочных металлов в условиях ассоциирования гидроксильных групп используемых здесь сокатализаторов. На основании ИК-спектроскопических исследований было показано, что в выбранных реакционных условиях часть изоцианатных групп

раскрывается по карбонилу с образованием оксоанионов и формированием полиизоцианатных звеньев ацетальной природы. Так, в спектрах были обнаружены полосы  $1675\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{N}=\text{C}$  связи и появление новой полосы в области  $1175\text{ см}^{-1}$ , связанной с колебаниями образующейся здесь простой эфирной группы. С появлением ассоциированных форм гидроксильных групп и по мере уменьшения интенсивности полосы  $2275\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям изоцианатных групп, возникает и начинает расти новая очень узкая полоса в области  $2336\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $2336\text{ см}^{-1}$  была отнесена нами к валентным колебаниям  $\text{N}=\text{C}$  связи, находящейся в области воздействия делокализованного отрицательного заряда соседствующего оксоаниона. То есть, валентные колебания этой группы аналогичны по силе осциллятора  $\text{N}=\text{C}$  связи изоцианатной группы, но вследствие отсутствия сопряженного с ней карбонила являются значительно менее интенсивными, а соответствующие им полосы немного смещенными в высокочастотную область.

Появление хромофора, которым является полиизоцианатная группировка ацетальной природы, приводит к заметным изменениям электронного спектра. Уже в первые минуты после начала реакции происходит исчезновение полосы  $45000\text{ см}^{-1}$  и возникновение полосы  $42500\text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем полоса  $42500\text{ см}^{-1}$  увеличивает свою интенсивность и со временем происходит появление плеча в области  $39000\text{ см}^{-1}$ . Электронный спектр подтверждает, таким образом, образование здесь полиизоцианатов ацетальной природы.



Так как нестабилизированный оксоанион может привести к необратимым процессам разрушения ацетального полиизоцианата, для его стабилизации в систему полимеризации вводились нитраты РЗЭ, способные образовывать с ним прочную ковалентную связь. Появление спектра люминесценции у полимерных пленок, полученных на основе изучаемых полимеризационных процессов в условиях

### **ОР-II-39**

модификации нитратами эрбия, подтверждает возможность образования здесь довольно протяженной полиизоцианатной структуры ацетальной природы.

Установлены реакционные условия, при которых образующиеся оксоанионы приводят к инициированию реакции сополимеризации ароматических изоцианатов с циклическими органоциклоксилосанамми.



**TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS IN THE PROCESSES OF OLEFINS AND DIENES POLYMERIZATION**

**Mushina E.A., Smetannikov O.V., Chinova M.S., Podolsky Yu.Ya., Antipov E.M., Frolov V.M.**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia  
E-mail: mushina@ips.ac.ru

**ТИТАН-МАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ**

**Мушина Е.А., Сметанников О.В., Чинова М.С., Подольский Ю.Я., Антипов Е.М., Фролов В.М.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва  
E-mail: mushina@ips.ac.ru

Созданы высокоэффективные каталитические системы и композиции на основе титан-магниевых катализаторов для полимеризации олефинов и диенов, а также для получения их сополимеров и высокодисперсных полимерных смесей. Разработан новый оригинальный метод приготовления титан-магниевых катализаторов (ТМК), основанный на способности восстановления хлоридов титана металлическим магнием в присутствии хлоралкилов. Проведены рентгеноструктурные и ИК-спектральные исследования синтезированных катализаторов. Новый способ получения титан-магниевого катализатора характеризуется высокой воспроизводимостью, позволяет варьировать в широких пределах соотношение между металлами (Ti/Mg).

В работе представлены три направления использования титан-магниевых катализаторов:

- процесс полимеризации и сополимеризации олефинов и диенов;
- полимеризация диенов и сополимеризация их со стиролом в присутствии олигодиефильных комплексов переходных металлов (титан, никель, кобальт, цирконий) в сочетании с ТМК как электроноакцепторным соединением;
- биядерные и иммобилизованные на неорганическом носителе катализаторы на основе ТМК и олигодиефильных комплексов переходных металлов в процессе полимеризации олефинов и диенов.

Нами впервые установлено, что синтезированные нами ТМК в комбинации с триалкилалюминием проявляют высокую активность в транс-полимеризации бутадиена [1] и изопрена и их сополимеризации. При этом процесс не сопровождается

## ОР-II-40

образованием олигомеров. Проведена оптимизация процесса получения уникального термопластичного материала - синтетической гуттаперчи (1,4-транс-полиизопрена) с использованием ТМК [2].

Впервые показана высокая активность титан-алюминий олигодиенильного комплекса в процессах полимеризации бутадиена и стирола и их сополимеризации в сочетании с ТМК как электроноакцепторным соединением. Изучено влияние состава мономерной смеси на микроструктуру полибутадиена и состав сополимера. Данные ДСК, ИК-спектрального и рентгеноструктурного исследования свидетельствуют об образовании статистического сополимера.

Изучены биядерные каталитические системы, представляющие собой иммобилизованные на неорганическом носителе титан-магниево катализаторы, модифицированные никель- или цирконий- олигодиенильными комплексами. Исследованы особенности полимеризации этилена и бутадиена на этих системах [3, 4].

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (2005-6 05-03-32535 и 04-03-080068-ОФИ).

### Литература:

- 1 E. M. Antipov, E.A. Mushina, M. Stamm, E.V. Fischer // *J. Macromol. Chem. and Phys.*, V. 5, №. 8, P. 978-992 (2000).
- 2 Патент РФ №2196782
- 3 E. A. Mushina, Yu. Ya. Podolsky, V. M. Frolov // “Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization, Catalysts for a New Millenium”, Edited by R. Bloom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Springer, Berlin, P. 327-334 (2001).
- 4 Mushina E., Podolsky Yu., Frolov V., Gabutdinov M., Kudryashov V., Bobrov B., Khasanshin R. // *Russian – American Seminar “Advances in the understanding and application of catalysts”*, May 27-30, Moscow 2003, с. 68-83.

**MECHANISM OF BUTADIENE POLYMERIZATION OVER BIFUNCTIONAL NICKEL AND COBALT CONTAINING CATALYTIC DITHIOSYSTEMS****Nasirov F.A., Novruzova F.M., Azizov A.H., Janibeyov N.F.**

Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Science,  
Baku, Azerbaijan  
E-mail: fizulin52@rambler.ru

**МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДИТИОСИСТЕМ****Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Азизов А.Г., Джанибеков Н.Ф.**

Институт нефтехимических процессов Национальной Академии Наук Азербайджана,  
Баку, Азербайджан  
E-mail: fizulin52@rambler.ru

Каталитические дитиосистемы на основе О,О-диарил(алкил)замещенных дитиофосфатов, N,N-дизамещенных дитиокарбаматов, ксантогенатов никеля и кобальта и алюминийорганических соединений (АОС) проявляют очень высокую активность в процессе полимеризации бутадиена.

Высокая каталитическая активность дитиосистем позволила нам работать при низких концентрациях соединений никеля и кобальта (порядка  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л) и, тем самым, выявить некоторые ранее не отмеченные закономерности образования и гибели активных центров, уточнить роль АОС в процессах регулирования молекулярной массы и микроструктуры полибутадиена.

Известно, что активные центры каталитических систем типа Циглера-Натта для полимеризации диенов представляют собой комплексы промежуточных металлоорганических соединений, возникающие в системе в результате алкилирования исходного соединения переходного металла под действием АОС. Начальный период ускорения на кинетических кривых обусловлен переходом менее активных промежуточных алкильных и гидридных производных (являющихся не истинными, а потенциальными центрами роста) в более активные алкенильные центры, которые образуются после присоединения первой молекулы мономера по связи С-Ме (акт инициирования цепи) и приводят к возникновению истинных центров роста.

Однако, роль процессов образования алкенильных производных в возникновении индукционного периода незначительна, на что указывает отсутствие зависимости  $\tau_{\text{инд}}$  от

## ОР-II-41

[M]. Индукционный период на кинетических кривых обусловлен медленным процессом взаимодействия компонентов катализатора, приводящим к образованию промежуточных алкильных производных переходного металла. На это указывает зависимость  $\tau_{\text{инд}}$  от концентрации компонентов катализатора, продолжительность которого определяется не абсолютными значениями [Me] и [Al], а их произведениями, причем данная зависимость носит асимптотическую зависимость и имеет огромное значение при прогнозировании концентрационного интервала каталитической активности дитиосистем.

Экстремальная температурная зависимость скорости полимеризации без предварительного формирования катализатора объясняется бимолекулярной дезактивацией активных центров, обладающей большей энергией активации, чем рост цепи. Бимолекулярная дезактивация центров является не единственной реакцией ограничения цепи, и значительное возрастание числа полимерных цепей с конверсией мономера и при увеличении его концентрации указывает на наличие в системе передачи цепи на мономер, и в этом дитиосистеме ведут себя аналогично другим системам (карбоксилатные, ацетилацетонатные,  $\pi$ -аллильные системы). Передача цепи на мономер, как известно, приводит к появлению концевых сопряженных двойных связей, присутствие которых в полимере доказано реакцией синтезированного полимера с малеиновым ангидридом при мягких условиях. Однако, число молекул малеинового ангидрида, присоединившихся на одну полимерную цепь меньше единицы, что свидетельствует о наличии других путей передачи цепи, не приводящих к появлению сопряженных двойных связей в полимере.

Одним из таких путей является окислительно-восстановительное ограничение цепи с использованием АОС. Бимолекулярная дезактивация центров роста и ограничение цепи с участием АОС взаимосвязаны и повторяются неоднократно. В результате этих реакций в системе возрастает число полимерных цепей, прекративших свой рост по бимолекулярному механизму, и в этом смысле, данный процесс является процессом ограничения цепи.

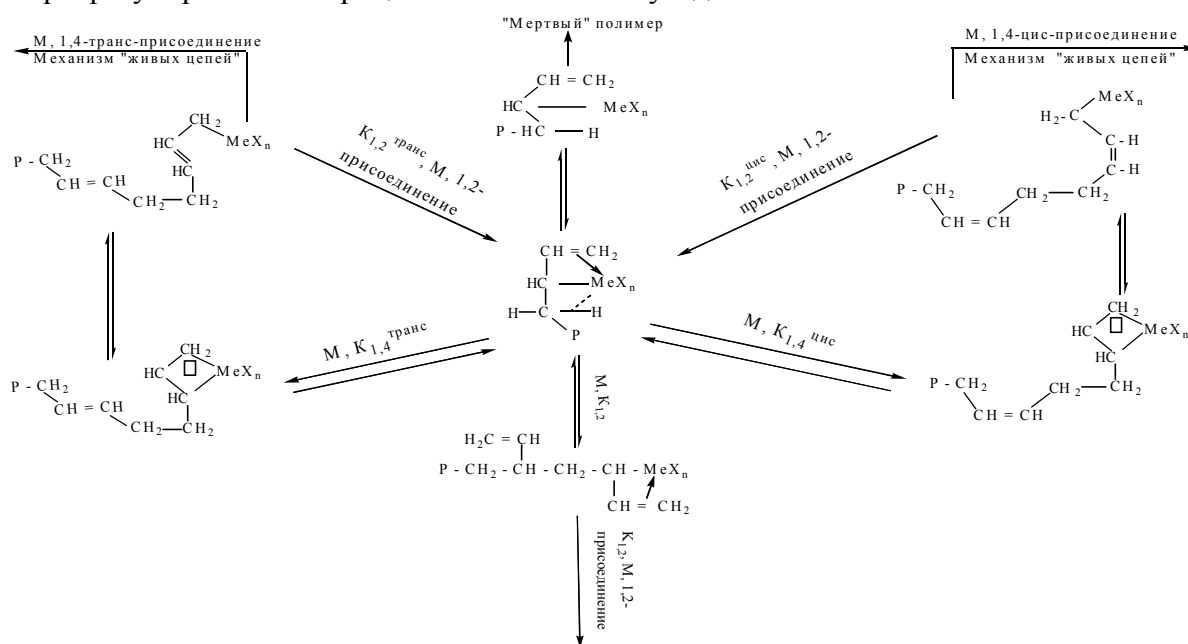
Таким образом, нами установлены основные элементарные стадии процесса полимеризации бутадиена в присутствии каталитических дитиосистем: обмен ацидолигандов, алкилирование, рост цепи, передача цепи на мономер, бимолекулярная дезактивация, окислительно-восстановительное ограничение цепи с участием алюминийорганического соединения.

Смысл известного из литературных материалов и наших экспериментальных результатов факта существования взаимосвязи между молекулярной массой и микроструктурой полидиенов, синтезируемых на координационно-ионных системах (чем выше молекулярная масса полимера, тем больше его стереорегулярность, или же наоборот) до сих пор оставалось нераскрытым.

Нами установлено, что для реализации различных вариантов взаимосвязанных изменений молекулярных масс и микроструктуры полибутадиена не только природа металла является существенной, но более важным является оптимальное для каждого варианта сочетание электронных и стерических эффектов атома металла в активном центре. Это значит, что на одном и том же металле в зависимости от степени его окисления, а также от структуры лигандов и природы реакционной среды могут быть получены полидиены с различными сочетаниями молекулярной массы и микроструктуры.

Закон взаимосвязи между молекулярной массой и микроструктурой полибутадиена показывает, что в случае каталитических систем на основе соединений переходных металлов практический интерес для синтеза полибутадиена с оптимально-нарушенной микроструктурой и нужной для переработки молекулярной массой ( $[\eta] = 2-5$ ) могут представить лишь системы, обеспечивающие получение очень высокомолекулярного полибутадиена, поскольку именно на этих системах возможно необходимое снижение содержания 1,4-цис-звеньев без выхода за нижние пределы величин молекулярных масс, пригодных для использования в шинной промышленности.

Совокупность полученных результатов и литературных данных позволили нам предложить общую схему механизма взаимосвязанного молекулярно-массового и стереорегулирования в процессе синтеза полибутадиена.



**POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE BY THE SOLUBLE CATALYTIC SYSTEM  $(C_5H_5)_4Zr - MAO$**

**Sedov I.V., Matkovskii P.E., Aldoshin S.M., Makhaev V.D., Russiyan L.N., Startseva G.P., Zlobinskii Yu.I., Ahn Ki Lee<sup>1</sup>, Bo Geung Song<sup>1</sup>**

Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia  
<sup>1</sup>Daeduk Research Institute of the Honam Petrochemical Corporation 24-1, Jang-dong, Yooseong-ku, Taejeon-city, 305-343, South Korea  
 E-mail: pem@icp.ac.ru

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРИМОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $(C_5H_5)_4Zr - MAO$**

**Седов И.В., Матковский П.Е., Алдошин С.М., Махаев В.Д., Руссиян Л.Н., Старцева Г.П., Злобинский Ю.И., Ahn Ki Lee<sup>1</sup>, Bo Geung Song<sup>1</sup>**

Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка, Московская обл.  
<sup>1</sup>Daeduk Research Institute of the Honam Petrochemical Corporation 24-1, Jang-dong, Yooseong-ku, Taejeon-city, 305-343, South Korea  
 E-mail: pem@icp.ac.ru

Тетраakis-циклопентадиенид циркония  $(C_5H_5)_4Zr$  является одним из наиболее доступных циклопентадиенильных производных циркония. По данным рентгеноструктурного анализа в молекуле  $(C_5H_5)_4Zr$  три  $C_5H_5$ -группы связаны с атомом циркония по  $\eta^5$ -типу ( $\pi$ -связи Zr-C), а одна – по  $\eta^1$ -типу ( $\sigma$ -связь Zr-C) [1, 2]. В связи со своеобразным строением  $(C_5H_5)_4Zr$  представляется интересным изучить каталитические свойства этого соединения в полимеризационных процессах. В комбинации с MAO и/или другими сокатализаторами  $(C_5H_5)_4Zr$  может использоваться как растворимый катализатор полимеризации или сополимеризации этилена, а также как основа для создания нанесенных цирконоценовых катализаторов. Проведенные нами предварительные исследования показали, что при полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr - MAO$  (I) в среде толуола при 60 °C, давлении этилена 0.5 МПа, концентрации  $(C_5H_5)_4Zr = 0.002$  ммоль/л и мольном соотношении Al/Zr = 25000 в течение 60 минут производительность катализатора достигает 742 кг ПЭ/г Zr в час. В дальнейшем было показано, что производительность данной системы можно увеличить до 2180 кг ПЭ/г Zr в час. Исходя из выявленных больших потенциальных возможностей каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ , целью настоящей работы являлись исследования по оптимизации условий ее использования в процессе полимеризации и сополимеризации этилена.

Тетраakis(циклопентадиенид) циркония  $(C_5H_5)_4Zr$  получали взаимодействием  $C_5H_5K$  с  $ZrCl_4$  в бензоле при соотношении реагентов 4:1 [4]. Полимеризация этилена под действием растворимой каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr - MAO$  проводилась в

тщательно промытом и эвакуированном 1-литровом реакторе из нержавеющей стали 1X18Н9Т в изотермических и изобарических условиях.

Выполнено детальное исследование кинетических закономерностей процесса полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr$  – MAO в среде толуола при 60 °С и давлении этилена 0.5 МПа. В дальнейшем было установлено, что система  $(C_5H_5)_4Zr$  – MAO проявляет сравнительно высокую каталитическую активность и производительность при полимеризации этилена и в среде гексана. Оценочные расчеты показывают, что замена толуола на н-гексан приводит к снижению константы скорости роста цепи от ~1500 до ~1000 л/моль.сек. Этот эффект можно объяснить смещением равновесия комплексообразования активных центров полимеризации с MAO [ 3 ].

Изучено также влияние водорода на активность данной каталитической системы. Установлено, что добавки водорода в газовую фазу реактора могут как повышать, так и снижать производительность катализатора. Наиболее высокий абсолютный выход ПЭ (79.6 г) и наивысшая производительность катализатора (2180 кг ПЭ/г Zr в час) достигаются при содержании 0.9 об.%  $H_2$  в смеси с этиленом. Повышение содержания водорода в газовой фазе реактора от 0.9 до 13 об. %  $H_2$  приводит к снижению как выхода ПЭ, так и производительности катализатора. В то же время водород является эффективным регулятором молекулярной массы образующегося ПЭ. Повышение содержания водорода в газовой фазе реактора от 0 до 15.0 % ведет к монотонному повышению показателя текучести расплава продукта (от 0.33 до 132 г/10 мин при нагрузке 0.5 МПа и температуре 190 °С).

Нами изучено также влияние продолжительности форконтакта компонентов катализатора на кинетические закономерности расходования этилена в процессе его полимеризации в среде н-гексана и на производительность системы  $(C_5H_5)_4Zr$  – MAO. Из полученных данных следует, что изменение продолжительности (от 0 до 70 часов) и температуры (от 20 до 60 °С) форконтактирования компонентов катализатора в отсутствие этилена при прочих неизменных условиях, практически не влияют на выход ПЭ и на среднюю производительность катализатора. Это свидетельствует о достаточно высокой стабильности активных центров в рассматриваемой системе.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-08036).

#### Литература:

- 1 Кулишов В.И., Брайнина Э.М., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 11. С. 2626.
- 2 Rogers R.D., Bynum R.W., Atwood J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. No 16 p. 5238.
- 3 Shiraki Y., Nakamoto Y., Souma Y. // J. Mol. Catal. A 2002. V. 187 p. 283
- 4 Борисов А. П., Махаев В.Д. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 3 с. 680.

**KINETIC NONUNIFORMITY OF ACTIVE CENTERS OF Ti-CONTAINING ION COORDINATED CATALYTIC SYSTEMS IN ISOPRENE POLYMERIZATION**

**Sigaeva N.N., Saitova F.F., Glukhov E.A., Monakov Yu.B.**

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, RAS, Ufa, Russia

E-mail: gip@anrb.ru

**КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ИОННО-КООРДИНАЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА**

**Сигаева Н.Н., Сaitова Ф.Ф., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б.**

Институт органической химии, Уфимский научный центр, РАН, Уфа

E-mail: gip@anrb.ru

В ряде работ [1-2], появившихся в печати в последнее время, для полимеризации диенов на лантанидных ионно-координационных каталитических системах показано наличие нескольких типов активных центров, различающихся кинетической активностью. Относительно кинетической неоднородности титановых каталитических систем при полимеризации изопрена данные отсутствуют. Поэтому целью работы было: исследование кинетической неоднородности активных центров титановых каталитических систем ионно-координационной полимеризации изопрена, нахождение кинетических параметров процесса полимеризации для отдельных типов активных центров и каталитической системы.

Полученные методом гель-проникающей хроматографии  $M_w$ ,  $M_n$  полиизопрена в случае использования каталитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  растут, а полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) уменьшается при увеличении конверсии мономера приблизительно до 10 %. Дальнейший рост конверсии изопрена не приводит к заметным изменениям молекулярных характеристик. Полидисперсность в процессе полимеризации несколько уменьшается ( $M_w/M_n \sim$  с 5 до 3,5).

Считали, что причиной более широкого ММР, по сравнению с теоретически предсказываемым, является наличие нескольких типов активных центров, различающихся по кинетическим характеристикам, протекающих с их участием процессов.

Кривые ММР полиизопрена мономодальны. Решением обратных задач ММР с использованием метода регуляризации Тихонова [3 - 4] были получены распределения по кинетической неоднородности активных центров. Распределения находили в графическом виде в координатах  $\psi(\ln\beta) - \ln M$ ; здесь  $\psi(\ln\beta) = \phi(\beta)\beta^2$ ,  $\beta$  – вероятность процесса ограничения цепи ( $\beta = \sum W_o^i / W_p^i m_o$ , где  $W_p^i$  и  $\sum W_o^i$  – скорость роста и суммарные скорости



обрыва или передачи полимерной цепи). Кривые полимодальны, четко выделяются два максимума, соответствующие как минимум двум типам активных центров. Считали, что каждому максимуму кривой распределения соответствует, по крайней мере, один тип активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи. Полагая, что отклонения от максимума носят статистический характер, кривые  $\psi(\ln\beta) - \ln M$  были разбиты на отдельные "гауссовы функции".

Положения максимумов "гауссовых функций" практически не изменяются в процессе полимеризации. Это связано с тем, что каждый тип активных центров характеризуется определенными относительными константами скоростей реакции передачи цепи  $k_o^i/k_p^i$ .

Площадь под каждой "гауссовой функцией" кривой распределения по кинетической неоднородности -  $S_i$  соответствует доле мономера, вступившего в полимеризацию на данном типе активных центров. Таким образом,  $S_i$  адекватна кинетической активности, проявляемой данным типом активных центров в реакциях роста и передачи цепи. В процессе полимеризации кинетическая активность центров, формирующих более низкомолекулярную фракцию, уменьшается и соответственно растет активность центров, ответственных за образование более высокомолекулярного полимера.

Было изучено влияние природы АОС на молекулярные характеристики полиизопренов, полученных на каталитических системах  $TiCl_4$ -АОС, где АОС:  $AlH(i-C_4H_9)_2$ ,  $AlCl(i-C_4H_9)_2$  и  $Al(C_2H_5)_3$ , и на проявляемую данными каталитическими системами кинетическую неоднородность активных центров.

Ход конверсионных зависимостей для всех исследованных систем одинаков. С увеличением конверсии мономера происходит рост значений ММ, а затем, после достижения 10 – 40 % конверсии, величины ММ практически остаются без изменений. Несколько большие величины  $M_w$  имеют образцы полимера, синтезированного на каталитической системе с  $Al(i-C_4H_9)_3$ , а на остальных каталитических системах при больших степенях конверсии мономера образуются макромолекулы с практически одинаковой молекулярной массой. В процессе полимеризации имеет место уменьшение полидисперсности, особенно заметно проявляемое для системы с  $Al(C_2H_5)_3$ . При полимеризации на этой системе в начале процесса формируется полимер с широким ММР ( $M_w/M_n \sim 50$ ), но затем полидисперсность уменьшается до 5 – 6. Кривые ММР имеют различный вид в зависимости от используемого АОС в каталитической системе. Так, на системах с  $AlH(i-C_4H_9)_2$  и  $Al(C_2H_5)_3$  получают образцы, ММР которых имеет бимодальный вид. Применение диизобутилалюминийхлорида в каталитическом комплексе приводит к получению полиизопрена с мономодальным ММР.

## ОР-II-43

Не зависимо от вида кривых ММР, распределения по кинетической неоднородности полимодальны. Выделяется два максимума, соответствующие двум типам активных центров, для систем с  $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  и  $\text{AlCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$  и четыре типа активных центров при полимеризации изопрена на каталитической системе с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (рис. 1). Таким образом, природа алюминийорганического соединения в титановых каталитических системах может оказывать влияние на число формирующихся типов активных центров.

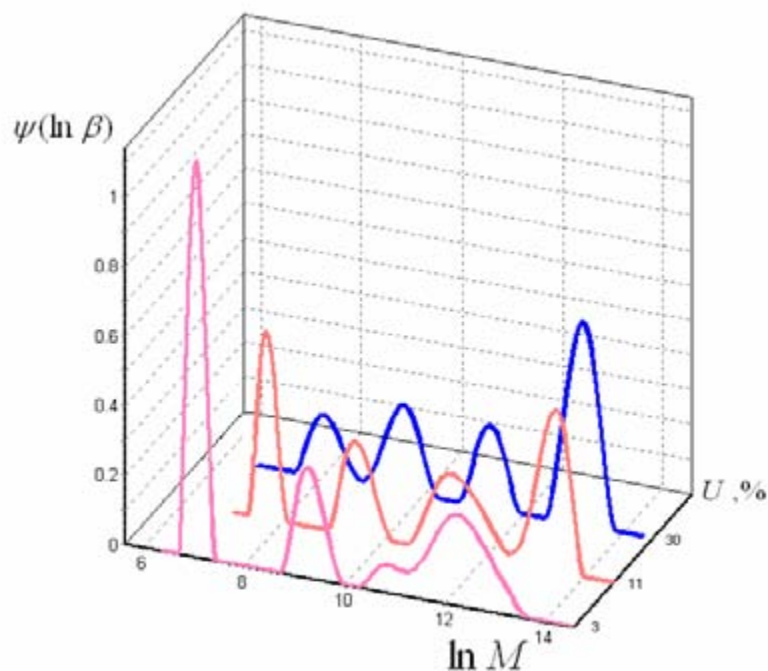


Рис. 1. Распределения по кинетической неоднородности активных центров каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  при различных степенях конверсии изопрена

Были построены кинетические модели, позволяющие решать обратные задачи для каждого типа активных центров в отдельности. Решением обратной кинетической задачи, заключающейся в поиске минимумов функций соответствия значений  $M_n$  и конверсии мономера, полученных экспериментально и расчетным путем, впервые найдены значения констант скоростей элементарных стадий процесса полимеризации изопрена для отдельных типов активных центров каталитических систем  $\text{TiCl}_4\text{-АОС}$ .

### Литература:

- [1] Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. №2. С. 221.
- [2] Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. №. 1. С. 112.
- [3] Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
- [4] Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.

**MECHANISMS OF HIGHER  $\alpha$ -OLEFINS CATIONIC OLIGOMERISATION****Tsvetkov O.N.**

The All-Russian Scientific Research Institute of Oil Processing, Moscow, Russia  
E-mail: paom@rambler.ru

**МЕХАНИЗМЫ КАТИОННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ВЫСШИХ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ****Цветков О.Н.**

Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва  
E-mail: paom@rambler.ru

Несмотря на значительный прагматический интерес к олигомерам высших  $\alpha$ -олефинов, химия катионной олигомеризации этих олефинов исследована и обсуждена ограниченно. Среди катализаторов олигомеризации, основная задача которых – стимулировать синтез олигомеров  $\alpha$ -олефинов с заданным молекулярно-массовым распределением (ММР) и однородным групповым химическим составом продуктов реакции, наиболее часто используются комплексы фторида бора, хлорида и алкилхлоридов алюминия, реже применяются ионно-координационные катализаторы.

Ввиду отсутствия общей теории катионной олигомеризации олефинов из-за исключительного разнообразия этих процессов, большинство исследователей сходится на положении о прохождении олигомеризации под действием кислот Льюиса с участием ионов карбония. Вместе с тем карбокатион, имеющий планарный или близкий к планарному  $sp^2$  - гибридный электронодефицитный центр, обладает значительной реакционной способностью в протолитических процессах (изомеризация, депротонирование), конкурентных с реакцией олигомеризации. В связи с этим, многообразны пути, как возникновения, так и обрыва катионов олигомерной цепи.

Природа каталитических систем оказывает доминирующее влияние на кинетику, механизм реакции и ММР олигомеров. Если принять иницирующим актом образование ионной пары [мономерный катион – катализаторный анион], а далее: рост цепи путём последовательного присоединения мономеров, передача цепи преимущественно на мономер и обрыв на противоионе – то формально эта кинетическая схема во многих случаях удовлетворительно описывает экспериментальные данные. В целом получается, что скорость олигомеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера и линейно концентрации активной

## ОР-II-44

части катализатора. Комплексы названных соединений имеют различные температурные пределы ведения олигомеризации высших  $\alpha$ -олефинов, тем не менее по активности эти катализаторы располагаются в ряду: разнолигандные комплексы  $\text{AlCl}_3$  > комплексы  $\text{AlCl}_3$  с углеводородами >  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$  > безводный  $\text{AlCl}_3$  >  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  > комплексы  $\text{BF}_3$ . Константы скорости олигомеризации в присутствии комплексов  $\text{BF}_3$  почти на два порядка ниже, чем таковые под действием некоторых разнолигандных комплексов  $\text{AlCl}_3$ .

Катионной олигомеризации в присутствии рассматриваемых комплексов присуща симбатная зависимость среднечисловой молекулярной массы олигомеров ( $M_n$ ) от концентрации активной части катализатора. В этом состоит её главное отличие от полимеризации, где  $M_n$ , как правило, антибатна концентрации катализатора, либо не зависит от неё. Симбатный характер зависимости степени олигомеризации от концентрации катализатора связан, по-видимому, с ионно-парным механизмом роста цепи, когда растущим элементом реакционной смеси является алкилкатион-анионный комплекс, время жизни которого поддерживается концентрацией катализатора.

ММР олигомеров децена-1, полученных в присутствии комплексов  $\text{BF}_3$  и алюминийсодержащих катализаторов, значительно отличаются друг от друга. Если для комплексов  $\text{BF}_3$  характерно образование продуктов реакции с преимущественным содержанием тримеров и максимальной степенью олигомеризации 6, то ММР олигомеров в присутствии алюминийсодержащих катализаторов существенно шире, а максимальная степень олигомеризации может достигать нескольких десятков. Время реакции оказывает влияние на ММР в присутствии комплексов  $\text{BF}_3$ , тогда как влиянию времени на ММР олигомеров под действием алюминийсодержащих катализаторов незначительно и проявляется только в начале процесса. Отсюда следует, что механизм формирования олигомерной цепи на комплексах  $\text{BF}_3$  заметно отличается от такового в присутствии алюминийсодержащих катализаторов. Изящная трактовка механизма ограничения ММР олигомеров на комплексах  $\text{BF}_3$  за счёт перегруппировки вторичного димерного карбокатиона, протекающей через образование трехчленного цикла, в третичный димерный карбокатион, атака которого  $\alpha$ -олефином приводит к вторичному тримерному карбокатиону [1], вероятность превращения которого в олигомер высока, не распространяется на разные условия реакции и не раскрывает причин, почему это происходит только на комплексах  $\text{BF}_3$ .

С учётом разницы в общих скоростях олигомеризации, а также неодинакового влияния времени реакции на ММР олигомеров можно предположить, что относительно медленная реакция олигомеризации на комплексах  $\text{BF}_3$  проходит по ступенчатому механизму, тогда как в присутствии алюминийсодержащих катализаторов реализуется цепной механизм катионной олигомеризации.

Литература:

- 1 Schubkin R.L., Baulerian M.S., Maler A.R. Olefin Oligomer Synthetic Lubricants. Structure and Mechanism of Formation // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.- 1980.- Vol. 19. № 1.- p. 15-19.

**HOMOGENEOUS CATALYSIS OF THE REACTIONS OF SYNTHESIS OF  
ALTERNATING COPOLYMERS OF CARBON MONOXIDE WITH OLEFINS  
AND DIENES**

**Belov G.P.**

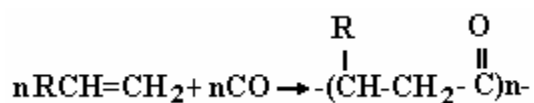
Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia  
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

**ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ  
СОПОЛИМЕРОВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ И ДИЕНАМИ**

**Белов Г.П.**

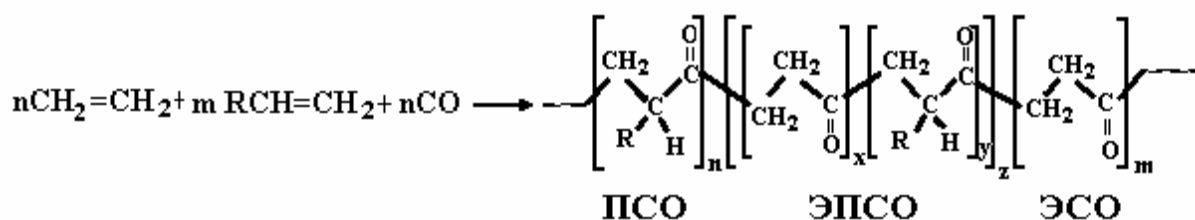
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.  
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

История использования монооксида углерода (СО) в органическом синтезе началась в 30-х - 40-х годах с разработки крупных промышленных процессов гидроформилирования, карбонилирования, Фишера-Тропша на основе металлокомплексного катализа. Однако вовлечь СО в реакцию сополимеризации, приводящую к образованию с хорошим выходом высокомолекулярных соединений не удавалось до начала 80-х годов. В последнее десятилетие внимание исследователей в ведущих мировых научных центрах и фирмах, занимающихся разработкой новых перспективных полимеров, обращено на поиск и изучение катализаторов, способных сополимеризовать СО и различные мономеры (олефины, диены и др.) При этом образуются, как правило, строго чередующиеся бинарные



где R = H или алкильный C1 - C10 радикал

или тройные



для случая сополимеризации с этиленом (Э) и пропиленом (П)

сополимеры, представляющие новое поколение функциональных сополимеров, некоторые из них уже нашли свои области применения и промышленное производство их расширяется.

Как известно СО - это доступный мономер, сырьевая база для его получения практически неограничена. В настоящее время разработаны промышленные процессы получения синтез-газа с высоким содержанием СО и последующим его выделением.

Присутствие СО в строгой последовательности за другим мономерным звеном в сополимерной цепи повышает способность полимера к фото- и биодеструкции, неограниченно расширяет возможности модификации сополимеров путем проведения реакций в полимерных цепях и получения новых олигомерных и полимерных продуктов с новым комплексом свойств, придает высокие адгезионные свойства этим полимерам и композициям на их основе.

В докладе будут обсуждены особенности кинетики и механизма реакций синтеза низко- и высокомолекулярных сополимеров монооксида углерода с олефинами и/или диенами, специфика применяемых бидентатных лигандов (L) в гомогенных каталитических системах  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{L}$  – кислота, свойства и некоторые области применения образующихся сополимеров.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32671 и 04-03-97252-р)

#### Литература:

- 1 Белов Г.П. Высокомолек. соединения. 1998. Т.40. №3. С.503.
- 2 Белов Г.П. Высокомолек. соединения. 2001. Т.43. №9. С.1651
- 3 Белов Г.П., Новикова Е.В. Успехи химии. 2004, Т.73, №3, С.267

ОР-III-1

**HETEROGENEOUS STAGES UNDER IGNITION LIMIT OF HYDROGEN AND  
CARBON OXIDE OXIDATION REACTIONS**

**Azatyán V.V., Dzotsenidze Z.G., Kokochashvili T.V.**

Institute of Structural Macrokinetics and Material Science RAS, Chernogolovka, Russia  
E-mail: azatyán@ism.ac.ru

**О ГЕТЕРОГЕННЫХ СТАДИЯХ В ПОДПРЕДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ  
ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА**

**Азатян В.В., Дзотсенидзе З.Г., Кокочашвили Т.В.**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка  
E-mail: azatyán@ism.ac.ru

Экспериментально установлено, что в ходе и под влиянием процессов окисления водорода и оксида углерода в стационарном режиме, т.е. под первым пределом самовоспламенения, состояние поверхности претерпевает обратимые изменения, влияющие на кинетику газофазного процесса. В указанных подпредельных реакциях важную роль играет взаимодействие молекулярного кислорода с адсорбированными атомами водорода.

Влияние обратимой нестационарности свойств и функций твердой поверхности на цепной процесс может иметь место не только в режиме горения [1, 2], но также и в стационарном режиме реакции.

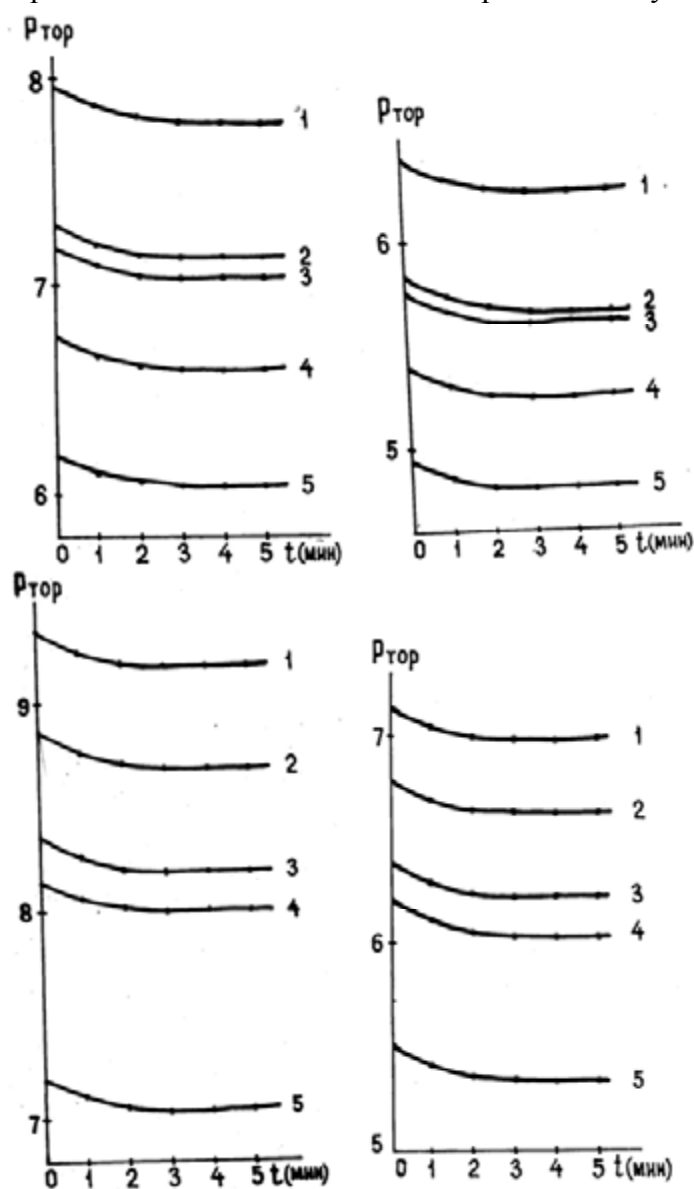
Настоящая работа ставит своей целью выяснение характера подпредельных процессов на примере реакции в смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$  в присутствии небольших количеств молекулярного водорода. Как известно, при воспламенении этих смесей также образуются большие количества атомов водорода, погибающих на поверхности реакционного сосуда.

Опыты проводились на статической вакуумной установке. Реактором служил цилиндрической формы кварцевый сосуд длиной 0,12 м и диаметром 0,052 м, покрытый изнутри слоем оксида магния. При различных температурах в интервале 843-923 К измерялись первые пределы воспламенения при указанных температурах для смесей состава  $2\text{CO} + \text{O}_2$ , содержащих для промотирования 1,5 или 5 % от общего давления смеси водорода, а также для тех же смесей, кроме 1,5 или 5 % водорода содержащих соответственно 23,5 и 20 % азота.



Разбавление азотом позволяет проводить опыты при различных начальных давлениях смеси, но при близких начальных концентрациях исходных реагентов - водорода, оксида углерода и кислорода.

После определения первых пределов  $P_1$  в откачанный реактор напускалась одна из вышеуказанных смесей с начальным давлением  $P_0 < P_1$ . Разность  $P_1 - P_0$  не более десятой тора. При этом смесь не воспламеняется, но протекает медленная подпредельная реакция, за ходом которой наблюдение проводилось по падению давления смеси с помощью мембранного манометра с чувствительностью 0,05 тор. Полученные результаты приведены на рис. 1-4. По начальным отрезкам кинетических кривых были определены скорости подпредельного расходования горючей смеси. Как это видно из рис. 1-4 за небольшое время после начала подпредельной реакции скорость реакции  $W$  уменьшается больше, чем на целый порядок, несмотря на то, что к этому моменту практически неизрасходованными остаются кислород и оксид углерода.



### ОР-III-1

В таблице 1  $\Delta P$ - это разность начального и конечного давления реакционной смеси;  $P_{H_2}$  - парциальное давление водорода в начальных смесях; индексы же 1, 2, 3 и 4 относятся соответственно к смесям  $2CO+O_2+5\%H_2$ ,  $2CO+O_2+5\%H_2+20\%N_2$ ,  $2CO+O_2+1,5\%H_2$  и  $2CO+O_2+1,5\%H_2+23,5\%N_2$ .

Таблица 1

Т.К.	$\Delta P_1^\infty$	$\Delta P_2^\infty$	$\Delta P_3^\infty$	$\Delta P_4^\infty$	$(P_{H_2}^0)_1$	$(P_{H_2}^0)_2$	$(P_{H_2}^0)_3$	$(P_{H_2}^0)_4$
843	0,17	0,17	0,17	0,16	0,32	0,40	0,11	0,11
863	0,19	0,16	0,16	0,18	0,29	0,37	0,10	0,11
883	0,15	0,15	0,16	0,16	0,29	0,36	0,10	0,10
903	0,14	0,16	0,16	0,14	0,27	0,34	0,09	0,10
923	0,13	0,16	0,16	0,15	0,25	0,31	0,08	0,09

Из этой таблицы видно, что, например, в опытах 1 и 2, конечное падение давления в смеси составляет лишь половину начального парциального давления молекулярного водорода. Это означает, что происходит самоторможение процесса. Действительно, из уравнения брутто-реакции  $2H_2+O_2=2H_2O$  непосредственно следует, что наблюдаемое в указанных опытах соотношение между  $\Delta P^\infty$  и  $P_{H_2}^0$  могло иметь место, если бы окислялся только  $H_2$  и если бы при этом пары образующейся воды полностью оставались в газовой фазе. Поскольку, однако, хорошо известно, что в рассматриваемых условиях пары  $H_2O$  быстро и в значительных количествах хемосорбируются оксидом магния, то даже в том случае, если бы реагировал только  $H_2$ , его выгорание является далеко неполным.

В действительности же окисляется не только  $H_2$ , но также и  $CO$ . Поэтому кинетические кривые рис. 1-4 и значения  $\Delta P^\infty$ , приведенные в таблице 1, показывают, что реакция прекращается при значительных количествах непрореагировавших исходных реагентов.

Поскольку в газовой фазе нет тормозящих факторов, то наблюдаемое самоторможение имеет гетерогенный характер, т.е. связан с существенным изменением свойств поверхности в ходе процесса, в каждом данном опыте.

При откачке реактора после опыта и напуска новой порции смеси, начальное состояние поверхности восстанавливается, чем и обеспечивается воспроизводимость результатов измерений.

Из таблицы 1 видно также, что в отличие от опытов 1,2 в опытах 3, 4, проведенных со смесями с гораздо меньшим содержанием  $H_2$ , соотношение  $\Delta P^\infty / P_{H_2}^0$  составляет 1,2, т.е. втрое больше. Причем, конечное падение давления практически одинаково, независимо от состава смеси. Это удастся объяснить на основе работы [3] по обнаружению хемосорбции атомов Н на MgO и реакции  $O_2$  с хемосорбированными атомами водорода. Рассмотрим для этого абсолютную величину скорости подпредельной реакции. В таблице 2, наряду с измеренной скоростью  $W_1$ , приведены также значения скорости зарождения ( $W_0$ ), рассчитанные с использованием константы скорости

$$K = 7 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1} (923 \text{ K}), \text{ определенной для данной поверхности в работе [4].}$$

Мы видим, что  $W_0$  на два порядка меньше измеренной скорости. Это закономерно, поскольку, как было сказано выше, подпредельное расходование  $O_2$  является суммарным процессом, складывающимся из зарождения цепей из гомогенной реакции  $O_2$  с атомами Н и из катализа, не приводящего к зарождению. Как показано в [5], скорость расходования  $O_2$  под первым пределом воспламенения равна

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = W_1 = W_0 + \frac{W_0}{2} \cdot \frac{K_2[O_2]}{\varphi} + W_k \quad (1)$$

где  $t$  - время;  $K_2$  - константа скорости гомогенной реакции атомов Н и  $O_2$ ;  $W_k$  - скорость гетерогенной реакции, отличной от реакции между исходными молекулярными реагентами. Величина  $\varphi$  - фактор разветвления равный:

$$[\varphi] = \frac{2K_2[O_2]}{1 + K_5/K_3[H]} \cdot \left( \frac{P_1^2}{P} - 1 \right) \quad (2)$$

где  $K_3$  и  $K_5$  - константы скорости конкурирующих между собой стадий  $O + H_2 = OH + H$  (3) и  $O + \text{стенка} \rightarrow \text{обрыв}$  (5);  $P_0, P_1$  - начальное давление смеси и давление на первом пределе воспламенения.

Нетрудно убедиться, что в условиях данных опытов, один только второй член в правой части уравнения (1) во много раз больше, чем  $W_0$ . Соответственно, должна быть больше и суммарная скорость, что и наблюдаем в эксперименте. Данные, приведенные в таблице 2, показывают следующее: измеренная скорость реакции практически не зависит от содержания  $H_2$  в смеси. Между тем, как видно из выражения (2), второе слагаемое правой части уравнения (1) зависит от ( $H_2$ ). Это означает, что важную роль в подпредельном процессе играет величина  $W_k$ . Поскольку обработка поверхности сосуда вспышками, а также продолжительность последующей откачки во всех опытах

### ОР-III-1

были одинаковыми, то практически одним и тем же должно быть и количество адсорбированных атомов Н к началу каждого опыта. И если учесть, что подпредельное падение давления во многом обусловлено обнаруженной в [3] реакцией  $O_2$  с адсорбированными атомами Н, то получает объяснение наблюдаемая практическая независимость  $\Delta P^\infty$  и скорости реакции от состава смеси. Учет этой гетерогенной реакции позволяет объяснить также резкое уменьшение скорости подпредельного процесса вскоре после напуска смеси в реакционный сосуд.

Таким образом, результаты данной работы показывают, что в ходе и под влиянием подпредельной реакции состояние поверхности претерпевает заметное изменение, сказывающееся на кинетике процесса, и что в подпредельной реакции важную роль играет взаимодействие  $O_2$  с адсорбированными атомами водорода.

Таблица 2

Состав смеси	$W_0 \cdot 10^{-11}$ молек $\cdot$ см $^{-3}$ с $^{-1}$	$W_1 \cdot 10^{-13}$ молек $\cdot$ см $^{-3}$ с $^{-1}$
$2CO+O_2+5\%H_2+20\%N_2$	3,95	1,81
$2CO+O_2+5\%H_2$	3,25	1,49
$2CO+O_2+1,5\%H_2+23,5\%N_2$	1,22	2,28
$2CO+O_2+1,5\%H_2$	1,23	1,81

#### Литература:

- 1 Газарян К.Г., Варданян И.А., Налбандян А.Б. ДАМ Арм. ССР, 1977, т. 29, №1, с. 3.
- 2 Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958, с. 586.
- 3 Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И., Шавард А.А. Роль хемосорбции атомарного водорода в процессе цепного горения водорода. - Кинетика и катализ, 1980, т. 21, №3, с. 583-87.
- 4 Азатян В.В., Марголис Л.Я., Наморадзе М.А., Склярченко В.И. Изучение кинетики спонтанного зарождения цепей каталитического превращения на окиси магния в реакции водорода с кислородом. - Кинетика и катализ, 1976, т. 17, ;4, с. 828-832.
- 5 Harteck und Korsch. - Z. Phys. chemic, 1931, №12, p. 327.

**OPERANDO INFRARED STUDY OF THE DEACTIVATION OF BETA ZEOLITE IN ACETYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS BY ACETIC ANHYDRIDE****Vimont A., Thibault-Starzyk F., Jacquot R.<sup>1</sup>**

Laboratoire Catalyse &amp; Spectrochimie, CNRS-ENSICAEN-Université de Caen, France

<sup>1</sup>CrI, Rhodia Recherches, 85 Avenue des Freres Perret, BP62, 69192, Saint Fons, France

E-mail: alexandre.vimont@ensicaen.fr

Operando IR of Friedel-Crafts acylation of anisole by acetic anhydride on beta zeolites allows one to describe the deactivation mechanism. It depends on reactants relative concentrations and

on the size of crystallites. A high anisole/anhydride ratio, deactivation is due to a  $\beta$ -diketone (a secondary product). For a large crystallite zeolite, deactivation is due to the reaction products accumulation and aldolic condensation. At higher gas phase anhydride proportion, the deactivation is similar to that observed for toluene acylation and is caused by condensation of the acylating agent.

### Introduction

Friedel-Crafts acylation is most often done industrially with an  $AlCl_3$  type Lewis acid in homogeneous phase. Extraction of reaction products is then tedious and the catalyst can not be regenerated [1]. The reaction can be done on such heterogeneous catalysts as beta zeolites, leading to a clean process [2]. The catalyst can then be reused after being calcined under air, but deactivation is the limiting step. Using operando infrared spectroscopy on the catalyst in working conditions, with on-line analysis of the reaction products by gas chromatography, we studied the deactivation mechanism in the Friedel-Crafts acylation of anisole by acetic anhydride. We show that the decrease of catalytic activity of beta zeolite is due to the poisoning of the surface by secondary products or by some of the reactants, depending on the conditions, with two separate deactivation mechanisms.

### Experimental

Operando IR experiments were performed in a micro reactor-infrared cell already described elsewhere [3], in which the spectra of both the self supported catalyst wafer and the adsorbed species are recorded during the reaction, up to a temperature of 725 K. A nitrogen gas stream is diverted to two saturators, filled with anisole and acetic anhydride respectively, maintained at a constant temperature (308 K); the resulting vapor mixture feeds the reactor/IR cell (reaction conditions: 393 K, total flow  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , molar ratio anisole/ acetic anhydride: 2-0.14, anisole mass flow  $7\text{-}1.86 \text{ g.mn}^{-1}$ , mass of the catalyst: 15-20 mg). The reaction rate (formation rate of para-acetoanisole-PAA) is measured by gas chromatography.

## OP-III-2

### Result and discussion

The infrared spectra recorded during the reaction for a molar ratio anisole: acetic anhydride equal to 2 (ratio close to that used in the industrial process) are shown in fig1 (left), together with the evolution of the concentration at the surface and in the gas phase versus time on stream (right). At the initial stage (time on stream 0-10 min.), the conversion of anisole is high and is related to the formation of PAA at the surface ( $\nu(\text{C}=\text{O})$  band at  $1680\text{ cm}^{-1}$ ). In a second step, a strong deactivation is deduced from gas phase analysis and is related to the formation of a secondary reaction product only observed at the surface of the solid, the  $\beta$ -diketone, formed by acylation of PAA by acetic anhydride. The  $\beta$ -diketone is adsorbed on the surface under chelated form on Lewis acid sites ( $\nu\text{C}=\text{C}$  band at  $1530\text{ cm}^{-1}$ ) and in interaction with Brønsted acid sites via the carbonyl group ( $\nu\text{CO}$  band at  $1638\text{ cm}^{-1}$ ).

Under the same experimental conditions, the use of a beta zeolite with bigger crystallites gives rise to a stronger deactivation and a lower activity in acylation. The IR spectra recorded during the reaction (not shown here) demonstrate that the mechanism of the deactivation is clearly different. Although PAA is the only product detected in the gas phase, IR spectra reveal that the deactivation is related to the condensation of two molecules of PAA, giving rise to the formation of dypnone.

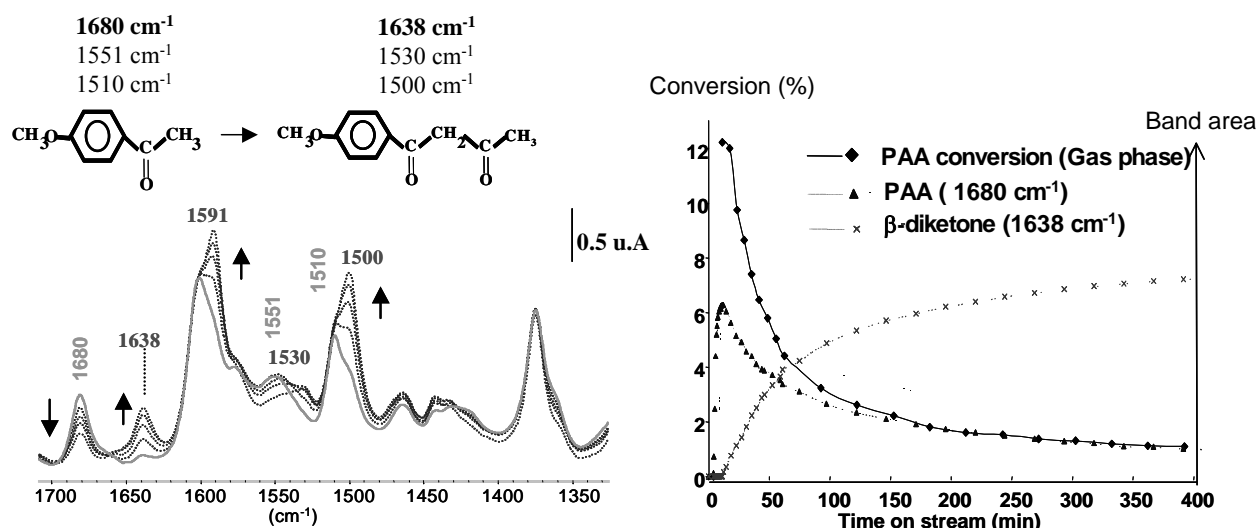


Figure 1. Left: Infrared spectra of the catalyst during the reaction at maximum conversion (full line) and during deactivation (dotted line). Right: Anisole conversion, surface concentration of PAA ( $1680\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\beta$ -diketone ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ) during anisole acylation reaction at  $393\text{ K}$ .

The use of a lower anisole:anhydride molar ratio (1 and 0.15) shows that the nature of the adsorbed species formed during the deactivation are strongly influenced by the gas phase concentration of acetic anhydride: the anhydride condensates and builds up on the surface,

with formation of diketene (intermediate) and acetone. Such species are also detected on the surface of the catalyst during toluene acylation and are responsible for the weak activity and strong deactivation observed with this reactant. The weak basicity of toluene favors a high anhydride coverage, which probably increases bimolecular condensation reactions of the acylating agent.

### **Conclusion**

Operando IR of Friedel-Crafts acylation of anisole by acetic anhydride on beta zeolites allows one to describe the deactivation mechanism. It depends on reactants relative concentrations and on the size of crystallites. A high anisole/anhydride ratio, deactivation is due to a  $\beta$ -diketone (a secondary product). For a large crystallite zeolite, deactivation is due to the reaction products accumulation and aldolic condensation. At higher gas phase anhydride proportion, the deactivation is similar to that observed for toluene acylation and is caused by condensation of the acylating agent.

#### References:

- [1] Corma, A., Garcia, H., *Catal. Today*.38 (1997) 257.
- [2] Spagnol, M.; Gibert, L. ; Benazzi, E. ; Marcilly, C., Patent WO9635656 (1996).
- [3] Thibault-Starzyk, F. Saussey, J., in *In Situ Characterization of Catalysts*, B.M. Weckhuysen, Ed., American Scientific Publishers, San Diego (2004), 15.

**ACTIVE SITES, INTERMEDIATES, ADSORPTION AND ELEMENTARY  
TRANSFORMATIONS ON THE SURFACE OF OXIDE CATALYSTS.  
THEORETICAL INVESTIGATION**

**Vorontsova I.K., Abronin I.A.<sup>1</sup>, Mikheikin I.D.<sup>2</sup>**

L.Ya. Karpov Institute of Physical Chemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Moscow State Technical University, MAMI, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Moscow State University of Engineering Ecology, Moscow, Russia

E-mail: son@cc.nifhi.ac.ru

**АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ, ИНТЕРМЕДИАТЫ, АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ**

**Воронцова И.К., Абронин И.А.<sup>1</sup>, Михейкин И.Д.<sup>2</sup>**

НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет (МАМИ), Москва

<sup>2</sup>Московский государственный университет инженерной экологии, Москва

E-mail: son@cc.nifhi.ac.ru

При исследовании строения активных центров катализаторов, в том числе оксидных, различными экспериментальными методами, особенно спектральными, необходимо привлекать теоретические квантово-химические расчетные методы. Это позволяет, с одной стороны, корректно интерпретировать экспериментальные данные, а с другой стороны, предложить постановку новых экспериментов.

В данном сообщении обсуждается роль электрического приповерхностного кристаллического поля оксидов в формировании электронных и химических свойств поверхностных структур, часто фигурирующих в литературе в качестве гипотетических и реальных активных центров катализаторов. Как показывают расчеты, роль приповерхностного кристаллического поля при рассмотрении энергетики и геометрической конфигурации поверхностных атомно-молекулярных выделенных фрагментов для изоляторов и полупроводников может оказаться определяющей.

Простое (в рамках теории кристаллического поля) рассмотрение поведения s, p-электронных атомных состояний в существенно неоднородных кристаллических полях демонстрирует большое многообразие их относительных положений на шкале энергии и, следовательно, вариабельность в электронном строении и мультиплетности поверхностных структур оксидов [1].



С этих позиций рассматриваются энергетика адсорбции ряда малых молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$  и др.), а также электронные и магнитно-резонансные свойства анион-радикалов  $\text{O}^{n-}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) на поверхности идеальных кубических ионных кристаллов типа  $\text{MgO}$  и их форм, допированных однозарядными катионами щелочно-галлоидных металлов. Предложены модели этих структур, позволяющие непротиворечиво описать их свойства в соответствии с экспериментальными данными [2].

Прямым расчетным экспериментом установлены условия образования синглетного молекулярного кислорода на поверхности ионных кристаллов, в качестве основного электронного состояния. Показано, что эти условия могут быть реализованы на поверхности допированных многозарядными катионами кристаллов оксидов [3].

Исследована возможность изменения спиновой мультиплетности адсорбированных высокорекреационноспособных карбеноидных интермедиатов ( $\text{CR}_2$  и  $\text{SiR}_2$ , где  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Li}$ ) в приповерхностных кристаллических полях [4]. Показано, что в сильных электрических полях определенной формы возможна инверсия мультиплетности карбеноидов независимо от основного состояния рассматриваемой частицы и природы заместителя. Полученные результаты использованы для анализа реакционной способности исследованных систем во внешних электрических полях и на поверхности ионных кристаллов. Рассмотрена роль силиленовых центров в кремнийорганическом синтезе и возможная роль ионных катализаторов в этом процессе.

Предложенные модели кислородсодержащих активных центров оксидных катализаторов использованы в расчетах энергетических параметров их взаимодействия с адсорбированными молекулами. Это позволило обсудить возможность протекания некоторых элементарных актов превращений на поверхности оксидных катализаторов: 1) генерации в газовую фазу метильных радикалов в системе  $\text{O}^-/\text{MgO}(\text{Li})$  [5]; 2) реакции присоединения  $\text{O}_{2\text{адс}}$  в различных спиновых состояниях к молекулам фурана и бутадиена (парциальное окисление) [3].

#### Литература:

- 1 I.A. Abronin, I.K. Vorontsova, I.D. Mikheikin, Chem.Phys.Lett., 2003, v. 368, N 5-6, p. 523.
- 2 I.D. Mikheikin, I.A. Abronin, I.K. Vorontsova, Colloid and Surfaces. 1996. V. 115. N 1. P. 207.
- 3 I.D. Mikheikin, I.K. Vorontsova, I.A. Abronin, Int.J.Quant.Chem., 2002, v. 88, N 4, p. 489.
- 4 I.K. Vorontsova, I.D. Mikheikin, V.A. Rakitina. I.A. Abronin, Int.J.Quant.Chem., 2004, v. 100, N 4, p. 573.
- 5 И.К. Воронцова, И.Д. Михайкин, Кинетика и катализ, 1999, т.40, N 3, с.364.

**FTIR *IN SITU* TO STUDY HYDROCARBON ADSORPTION AND TRANSFORMATION ON ZEOLITES AND OXIDE CATALYSTS IN FEASIBLE CONDITIONS**

**Danilova I.G., Paukshtis E.A., Budneva A.A., Kutsenogij K.P.<sup>1</sup>, Kutsenogij P.K.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup> Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: danig@catalysis.nsk.su

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИКС *IN SITU* ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ И ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В РЕАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

**Данилова И.Г., Паукштис Е.А., Буднева А.А., Куценогий К.П.<sup>1</sup>, Куценогий П.К.<sup>1</sup>**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>1</sup> Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

E-mail: danig@catalysis.nsk.su

Hydrocarbon transformation on zeolites or oxides ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>) catalysts study by FTIR spectroscopy *in situ* in feasible condition, simulated by the presence of water and air. We showed the role of active surface sites (Lewis or Brønsted acidic sites) of this catalysts in high temperature transformation of hydrocarbons and coke formation. It was found that hydrocarbon and water compete for the adsorption sites of catalysts and the adsorbed water reduces the chemical activity of this sites.

Инфракрасная спектроскопия (ИКС) *in situ* является одним из эффективных методов исследования форм адсорбции, динамики превращения адсорбированных молекул на поверхности катализаторов и механизмов реакций в условиях, наиболее близких к реализуемым в катализе.

Методом ИКС *in situ* изучены адсорбция и высокотемпературные превращения углеводородов на ряде цеолитных и оксидных ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>) катализаторов в присутствии молекулярной воды (с концентрацией до 10 об. %) и воздуха. Все исследования выполнены с использованием специально сконструированных ИКС *in situ* проточных и статических ячеек. ИК - спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-830 фирмы Shimadzu в области 700-6000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

Исследована роль кислотных поверхностных центров различной природы высококремнистых цеолитов типа H- $\beta$  и H-Y в адсорбции и направлении высокотемпературных превращений длинноцепочечных n-алканов на примере декана. Продемонстрирована роль синергизма Льюисовских (Л.к.ц) и Бренstedовских (Б.к.ц) кислотных центров, их количества и расположения в структуре цеолита в протекании реакций изомеризации и крекинга декана. Обнаружено, что эффективная скелетная изомеризация декана при 25°C протекает только в присутствии сильных кислотных

центров двух типов (Л.к.ц. и Б.к.ц.) в достаточной концентрации, расположенных в полостях цеолита. Когда очень сильные Б.к.ц. в большой концентрации расположены на внешней поверхности цеолита, преобладают реакции дегидрирования и крекинга декана. Показано, что наличие супер сильных Л.к.ц. ( $Q_{CO}=60$ кДж/моль), без сильных Б.к.ц. в достаточной концентрации, не ускоряет превращения *n*-алканов. Изучено влияние кислотности цеолитов на температуру формирования, тип и количество коксовых отложений при высокотемпературных превращениях декана. Найдено, что концентрация очень сильных Б.к.ц. цеолита определяет количество отложившегося кокса.

Исследована роль молекулярной воды в адсорбции и высокотемпературных превращениях декана. При ИКС *in situ* изучении динамики совместной адсорбции декана и воды установлено, что *n*-алкан и вода конкурируют за адсорбционные центры цеолита. При низкой температуре (50 °С) вода, даже при малой концентрации, прочно удерживается на поверхностных центрах, предотвращая адсорбцию декана. При температуре выше 100 °С декан вытесняет воду с поверхности цеолита. Найдено, что вода адсорбируется на поверхности цеолита с большей скоростью, чем декан. Адсорбция воды протекает первоначально с участием кислых ОН - групп, а затем с участием Si-ОН групп. В присутствии воды с концентрацией до 10 об. %, адсорбция декана протекает с образованием комплексов только с Si-ОН группами. Экспериментально показано, что наличие адсорбированной на цеолитах молекулярной воды даже в следовом количестве резко снижает активность кислотных центров цеолитов в превращении *n*-алканов. Присутствие адсорбированной воды при повышенной температуре ингибирует образование ароматического кокса из декана, но может увеличивать концентрацию отложений полиенового типа и способствовать образованию карбонатно-карбоксилатных прочно связанных поверхностных структур.

В связи с тем, что коксообразование на цеолитах протекает через промежуточное образование олефинов, были проведены исследования взаимодействия одного из наиболее коксогенных соединений – изопрена с поверхностью цеолитов и компонентов цеолита -  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Обнаружено, что при адсорбции диенов в следовых количествах (с концентрацией ~30 ppm) в присутствии атмосферной воды и воздуха даже на оксиды с более слабыми поверхностными кислотными центрами, чем цеолиты, наблюдается интенсивное формирование коксовых отложений при температуре выше 150 °С. Температура образования и типы прочно связанных поверхностных структур (полиеновый кокс, ароматический кокс, продукты крекинга, оксигенаты) определяются природой поверхностных центров используемых оксидов. Высказано предположение, что коксование цеолитов наиболее вероятно протекает через промежуточное образование диеновых соединений, даже если они и не определяются в продуктах реакции.

**DFT QUANTUM-CHEMICAL STUDY ON MECHANISM OF ASYMMETRIC REDUCTION OF KETONES OVER CHIRAL ADAMANTANE CONTAINING 1,3,2-OXAZABOROLIDINES**

**Kushko A.O., Shamota T.V., Tanin V.A.**

Ukraine National Technical University “Kiev Polytechnic Institute”, Kiev, Ukraine  
E-mail: kushko@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT МЕХАНИЗМА АСИММЕТРИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ХИРАЛЬНЫХ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ 1,3,2-ОКСАЗАБОРОЛИДИНОВ**

**Кушко А.О., Шамота Т.В., Танин В.А.**

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев  
E-mail: kushko@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Понимание механизмов каталитических асимметрических реакций в значительной степени предопределило развитие важнейших направлений биологической и медицинской химии. При этом доминирующим подходом является использование квантово-химических методов, в частности DFT (теория функционала плотности), в сочетании с экспериментальными исследованиями [1]. Однако, основным ограничением такой стратегии является выбор модельных систем, которые могли адекватно отражать поведение катализатора и позволять проведение расчетов высокого уровня. Хиральные 1,3,2-оксазаборолитины (CBS-система), предложенные Кори и сотр. [2], являются одними из наиболее распространенных гомогенных катализаторов, эффективность которых сопоставима к таковой, проявляемой ферментами. Их использование в реакции восстановления кетонов позволяет практически стереоспецифично синтезировать вторичные спирты. Катализаторы, предложенные нами, содержащие в качестве экранирующего заместителя фрагмент молекулы каркасного углеводорода – адамантана, обладают аналогичными свойствами. Структура этой системы подобна активным центрам ферментов, и как нам представляется, может быть использована в качестве модели при изучении механизмов ферментативно-каталитических реакций методом DFT.

В данной работе представлены результаты последовательной оптимизации геометрии незамещенного 1,3,2-оксазаборолитина, CBS-катализатора и его различных

аналогов, содержащих адамантильный заместитель методом DFT в базе B3LYP/6-31G\* (Схема 1).

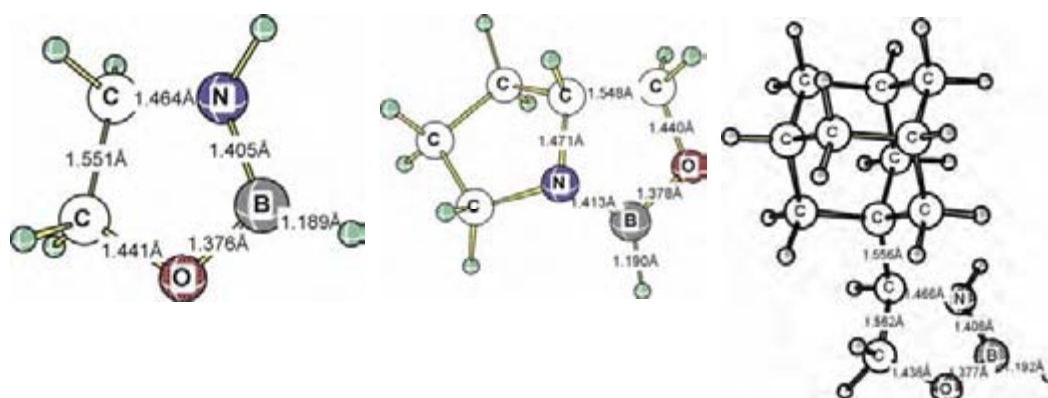


Схема 1.

Согласно работе [3], нами также рассчитана геометрия аддуктов типа катализатор-боран и катализатор-боран-кетон с учетом возможного образования диастереомерных *top*- и *bottom*-комплексов. Последние из них являются более предпочтительными с энергетической точки зрения (B3LYP/6-31G\*) (Схема 2).

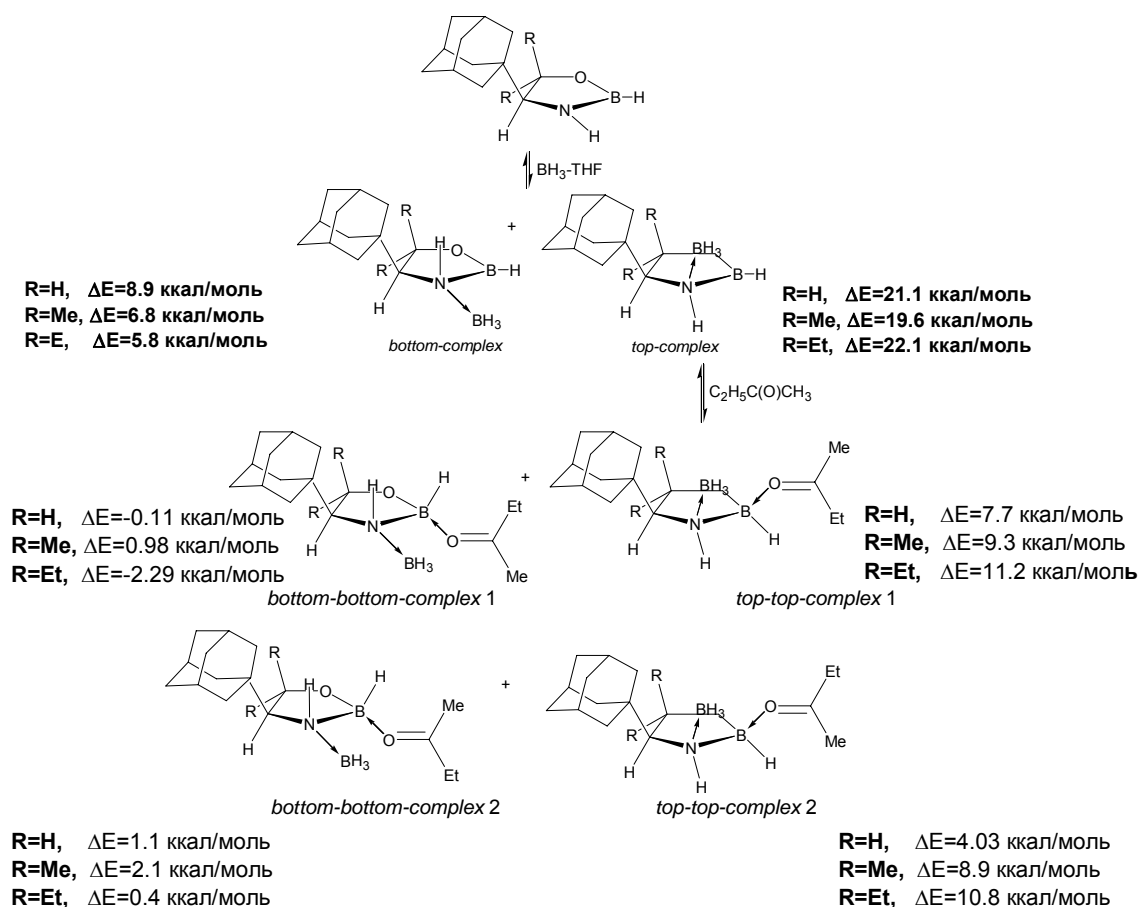


Схема 2.

## ОР-III-5

Из этой схемы следует, что введение адамантильного заместителя существенно увеличивает разницу в энергии образующихся комплексов, вследствие чего, образование исключительно одного *bottom*-комплекса, обеспечивающего высокую стереоселективность реакции, становится предпочтительным. Кроме того, объемный заместитель оказывает влияние и на стереохимию координации молекулы кетона, которая образует соответствующий *bottom-bottom*-комплекс 2. Представленные расчетные данные подтверждены экспериментально. Структура продуктов реакции, их абсолютные конфигурации и величины энантиомерных избытков определены с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , включая использование в качестве хирального сдвигающего реагента  $\text{Eu}(\text{hfbc})_3$  (*трис*-3-(гептафторбутирил)-*d*-камфорат европия (III)), поляриметрии и хромато-масс-спектрометрии с использованием хиральной неподвижной фазы).

Таким образом, использование каркасных углеводородов в качестве заместителей, существенно влияющих на поведение и энергетику возможных каталитических комплексов, является весьма перспективным и позволяет с их помощью создавать новые типы гомогенных катализаторов, а также моделировать известные природные каталитические процессы с использованием расчетных методов.

Работа выполнялась при финансовой и материально-технической поддержке компаний «Макрохим» и «Химлаборреактив», г. Киев. Авторы также выражают благодарность д.х.н., профессору Юрченко А.Г. и д.х.н., профессору Фокину А.А. за ценные советы и замечания, высказанные ими в процессе выполнения работы.

### Литература:

- [1] A. A. Fokin, A. O. Kushko, A. V. Kirij, A. G. Yurchenko, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2984-2995.
- [2] В.А. Глушков, А.Г. Толстиков, *Успехи химии*, **2004**, 73, 6, 632-661.
- [3] E.J. Corey, C.J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1986-2012.
- [4] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- [5] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.

**QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THERMODYNAMICS OF N-, O- AND N,O- COMPLEXATION OF BICYCLIC 1,3,2-OXAZABOROLIDINES WITH BORANE**

**Tanin V.A., Shamota T.V., Kushko A.O., Sychev M.V.**

Ukraine National Technical University “Kiev Polytechnic Institute”, Kiev, Ukraine  
A.V. Duman Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water, Kiev, Ukraine  
E-mail: kushko@xtf.ntu-kpi.riev.ua

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ N-, O- И N,O-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ 1,3,2-ОКСАЗАБОРОЛИДИНОВ С БОРАНОМ**

**Танин В.А., Шамота Т.В. Кушко А.О., Сычев М.В.**

Национальный Технический Университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина  
Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины  
Киев, Украина  
E-mail: kushko@xtf.ntu-kpi.riev.ua

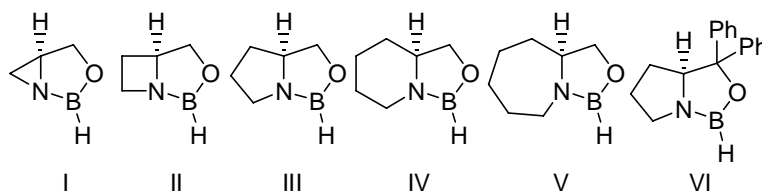
1,3,2-оксазаборолитины образуют группу гомогенных катализаторов, широко используемых в асимметричном синтезе [1]. Энантиоселективное восстановление кетонов, иминов и оксимов  $\text{BH}_3$  в присутствии указанных соединений является одним из наиболее удобных препаративных методов синтеза энантиомерно обогащенных вторичных спиртов и аминов. Понимание работы таких каталитических систем позволяет разрабатывать новые катализаторы, свободные от атомов металлов, а также расширять круг асимметрических реакций [2].

В рамках развиваемого нами подхода предпринята попытка определения факторов, определяющих эффективность гомогенных катализаторов на примере 1,3,2-оксазаборолитинов. Вероятнее всего таковыми являются:

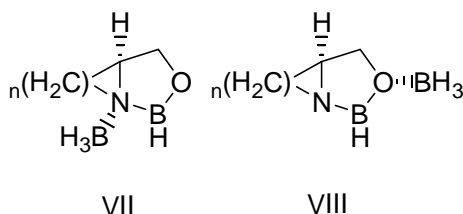
- наличие соседнего к оксазаборолитиновому циклу углеродного цикла и его размер, а также
- присутствие двух экранирующих заместителей, блокирующих конкурентное O- и N,O-комплексобразование.

В качестве модельных систем был выбран ряд бициклических 1,3,2-оксазаборолитинов (I)-(V), производные которых ранее использовались в качестве катализаторов асимметрического восстановления [4]. Соединение (VI) представляет собой хорошо известный катализатор Кори (CBS-система).

### ОР-III-6



Известно, что первой стадией реакции восстановления боранами прохиральных кетонов, катализируемое 1,3,2-оксазаборолидинами, является образование соответствующего аддукта с молекулой борана. [4]. С учетом структуры катализатора комплексообразование может происходить как по атому азота, так и по атому кислорода, причем продукт N-комплексообразования рассматривается в качестве основного, а в некоторых случаях и единственно возможного, который в дальнейшем реагирует с молекулой кетона с образованием нового аддукта.



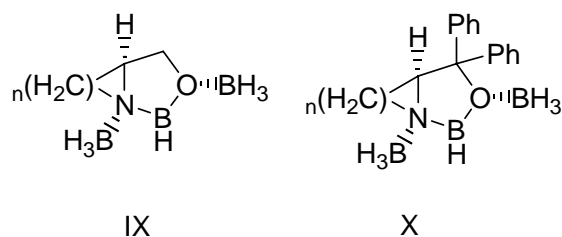
Продукт O-комплексообразования (**VIII**), как правило, менее энергетически выгоден и поэтому не учитывается при рассмотрении механизма реакции. Использование метода DFT (базис B3LYP/6-31G\*\*) [5] показало, что образование соответствующего аддукта по атому азоту является более выгодным (Табл. 1) нежели по кислороду. При этом, возможно образование диастереомерных *top*- и *bottom*-комплексов, среди которых единственно возможным является *bottom*-аддукт (**VII**). *Top*-аддукт в этих условиях не образуется. Такая тенденция сохраняется для всего модельного ряда, в том числе и для CBS-катализатора.

Таблица 1. Свободные энергии комплексообразования 1,3,2-оксазаборолидинов (**I-VI**) с  $\text{BH}_3$  (B3LYP/6-31G\*\*)

	Величина свободной энергии комплексообразования $\Delta G$ (кДж/моль)					
Катализатор	I	II	III	IV	V	VI
N-аддукт	-17,1549	-15,8352	-11,0956	-0,0471	-2,1762	-9,1899
O-аддукт	-0,8578	-3,2041	-3,8209	2,2182	-2,2220	4,1811

Учитывая присутствие  $\text{BH}_3$  в избытке, можно предположить образование продукта N,O-комплексообразования, который, возможно, в этом случае также является энергетически предпочтительным и может рассматриваться в качестве интермедиата реакции восстановления.





Это предположение подтверждается соответствующими квантово-химическими расчетами. Образование такого диадукта (**IX**) является не только возможным, но и энергетически более выгодным по сравнению с N-аддуктом для всех членов модельного ряда. Однако для CBS-катализатора наблюдается иная картина. В этом случае образование диадукта является менее предпочтительным, однако его образование все же является возможным (Табл. 2).

Таблица 2. Свободные энергии N,O-комплексобразования  
1,3,2-оксазаборолидинов (**I-VI**) с  $\text{BH}_3$  (B3LYP/6-31G\*\*)

	Величина свободной энергии комплексообразования $\Delta G$ (кДж/моль)					
Катализатор	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>
N,O-аддукт	-14,3135	-20,4129	15,1111	-6,0071	-7,6386	-4,3543

Представленные предварительные результаты позволяют с определенной точностью установить природу высокой эффективности CBS-катализатора и других его бициклических аналогов в реакции асимметрического восстановления, что связано с особенностями поведения бициклической системы, влияющей на энергетику и стереохимию образования каталитического комплекса.

Литература:

- [1] В.А. Глушков, А.Г. Толстиков, *Успехи химии*, **2004**, 73, 6, 632-661.
- [2] а). P.Dalko, L.Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5138-5175. б). P.Dalko, L.Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3726-3748.
- [3] В.А. Глушков, А.Г. Толстиков, *Успехи химии*, **2004**, 73, 6, 632-661.
- [4] E.J. Corey, C.J. Heal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1986-2012.
- [5] а). Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100. б) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.

ОР-III-7

**PROTOLYTIC EQUILIBRIA OF NITROGEN-CONTAINING HETEROAROMATIC COMPOUNDS**

**Trifonov R.E., Ostrovskii V.A.**

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
E-mail: rost\_trifonov@mail.ru

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ  
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

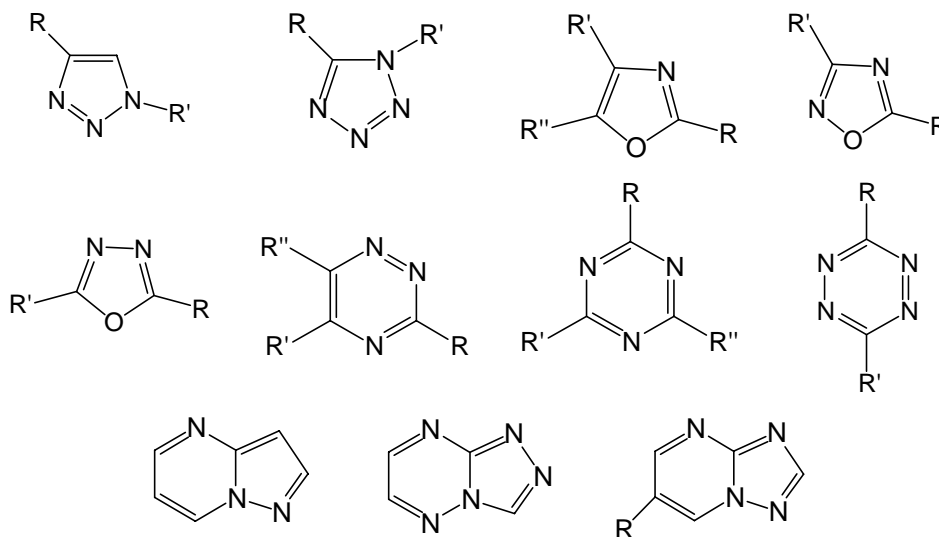
**Трифонов Р.Е., Островский В.А.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург  
E-mail: rost\_trifonov@mail.ru

Наличие в гетероциклической системе атомов азота определяет ее способность принимать активное участие в процессах связанных с переносом протона. Азотсодержащие гетероциклы могут выступать как в качестве доноров, так и акцепторов данной частицы. При этом, возможен либо полный перенос атома водорода от или к гетероциклу, связанный с разрывом или образованием ковалентной связи, либо частичный (незавершенный), связанный с образованием различного вида комплексов или ассоциатов. Многие химические, физико-химические и биологические свойства азотсодержащих гетероциклов определяются или тесно связаны с их способностью выступать в качестве кислоты или основания. Основность и кислотность в свою очередь определяется электронной структурой, геометрией и термодинамической стабильностью соответствующих нейтральных и ионизованных форм. Несмотря на очевидную важность и актуальность количественных исследований протолитических равновесий с участием ароматических азотсодержащих гетероциклов, систематических работ в данной области недостаточно. Многие ряды гетероциклов в указанном контексте вовсе не рассматривались.

Нами с применением комплекса современных экспериментальных и теоретических методов проведено систематическое исследование протолитических равновесий азотсодержащих гетероароматических соединений. Определены фундаментальные постоянные данных гетероциклических систем, характеризующие их способность выступать в качестве кислоты или основания. Для веществ данного типа проанализировано влияние электронной структуры цикла, эффектов среды, природы и

положения заместителя, разнообразных внутри и межмолекулярных взаимодействий на кислотно-основные свойства. Рассмотрены серии соединений, принадлежащих к малоизученным или неизученным в данном аспекте рядам: 1,2,3-триазолы, тетразолы, 1,3-оксазолы, 1,2,4-оксадиазолы, 1,3,4-оксадиазолы, 1,2,4-триазины, 1,3,5-триазины, 1,2,4,5-тетризины, пиразоло[1,5-а]пиримидины, 1,2,4-триазола[4,3-в]-1,2,4-триазины и 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидины.



Способность гетероциклической системы выступать акцептором водородной связи, выражаемая в величинах  $pK_{\text{HВ}}$ , плохо соотносится с собственно основностью гетероцикла, выражаемой величинами  $pK_{\text{ВН}^+}$ . Основность водородного связывания очень слабых оснований, таких, как тетразолы, оксазолы, триазины, оказывается близкой к аналогичной характеристике многих сильных гетероциклических оснований (пиридин, пиримидин и проч.). При образовании комплекса с водородной связью принципиальное значение имеют заряд на атоме-акцепторе протона, его пространственная доступность, тогда как для завершеного протонирования, приводящего к образованию ковалентной N-H связи, - термодинамическая стабильность образующегося катиона. Для полиазотистых гетероциклов, имеющих в своей структуре гетероатомы с вицинальным расположением, характерно образование трехцентровых водородно-связанных комплексов.

*Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-32366).*

**THE INVESTIGATION OF ALKYL BENZENES DISPROPORTIONATION OVER HIGH SILICA ZEOLITES BY METHOD OF TRACER ATOMS**

**Skornikova S.A., Latysheva L.E., Slepneva I.N., Kopylov S.E., Kushnarev D.F., Reznichenko I.D.<sup>1</sup>, Shmidt F.K.**

Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

<sup>1</sup>JSC "Angarsk Catalysts and Organic Synthesis Plant", Angarsk, Irkutsk Region, Russia

E-mail: zeolite@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТАХ МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ**

**Скорникова С.А., Латышева Л.Е., Слепнева И.Н., Копылов С.Э., Кушнарев Д.Ф., Резниченко И.Д.<sup>1</sup>, Шмидт Ф.К.**

Иркутский государственный университет, Иркутск

<sup>1</sup>ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск, Иркутской обл.

E-mail: zeolite@mail.ru

Большинство исследователей придерживаются двух точек зрения относительно механизма превращения алкилбензолов на цеолитах [1, 2]. Согласно одной из них – в качестве промежуточных соединений выступают соответствующие  $\pi$ - и  $\sigma$ - комплексы. Второй механизм предполагает образование соединений дифенилалканового ряда. Для получения информации о механизме каталитического действия цеолитсодержащих катализаторов нами было изучено превращение толуола, содержащего дейтерий в различных фрагментах молекулы (толуол- $D_8$  и Ph- $CD_3$ ) и превращение толуола на дейтерированном цеолитном катализаторе.

Для выяснения и уточнения роли дифенилалкановых структур (ДФА) в процессах диспропорционирования алкилбензолов на цеолитных катализаторах было изучено диспропорционирование толуола и этилбензола в присутствии добавок ДФА. В качестве добавок использовали 1,1-дифенилметан (1,1-ДФМ), 1,1-дифенилэтан (1,1-ДФЭ) и 9,10 –диметилдигидроантрацен (9,10-ДМДГА – продукт превращения ДФА). ДФА вводили непосредственно в реакционную систему в количестве 0.5-5.0 мас. %.

Методом ИК-спектроскопии пропускания в широком диапазоне 1300-3800  $cm^{-1}$  получены спектры образцов цеолитных катализаторов при взаимодействии с толуолом, этилбензолом и возможными продуктами их превращений как на окисленных, так и на восстановленных образцах катализаторов в интервале температур 25-500 °С. Показано, что при взаимодействии алкилбензолов происходит образование промежуточного

поверхностного соединения типа алкилдифенилметанового иона, разлагающегося с выделением продуктов диспропорционирования.

Спектрально показано, что при взаимодействии алкилбензолов с поверхностью цеолитсодержащего катализатора в условиях закрытой системы при низком давлении паров адсорбатов, происходит стабилизация алкилдифенилметанового соединения в виде оксониевого иона с участием кислородных и протонных центров каталитической поверхности. Предложена структура данного поверхностного соединения.

Анализ количественного распределения дейтерия и изотопмерных форм в продуктах превращения  $\text{MePh-D}_3$ , полученных методами  $^2\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии представлен в таблице 1.

Таблица 1

Распределение дейтерия по фрагментам в продуктах превращения толуола ( $\text{MePh-D}_3$ ) на катализаторе ( $\text{HZSM-5+Al}_2\text{O}_3$ )

Продукты реакции	Общее сод-е D, ат.%	Распределение D по фрагментам			
		$\Sigma \text{ Ph}$		$\Sigma \text{ CH}_3$	
		ат.%	отн. %	ат.%	отн. %
Бензол	26.0	26.0	100	-	-
Толуол	24.2	16.6	68.5	7.6	31.5
Ксилолы	25.0	11.2	44.7	13.8	55.3

Как видно из представленной таблицы, в присутствии цеолитных катализаторов наблюдается интенсивный переход дейтерия из метильной группы в ароматическое кольцо, что свидетельствует об ее активном участии в каталитическом процессе. По-видимому, диспропорционирование толуола одновременно протекает по нескольким маршрутам, но в зависимости от условий проведения процесса и природы катализатора изменяется их вклад. Предложена возможная схема превращения толуола на цеолитных катализаторах.

#### Литература:

- 1 J.Xiong, P.J.Rodewald, C.D. Chang – J. Amer.Chem.Soc.1995. V.117, N 37. P.9427-9431.
- 2 F.Chen, G.Goudurier, G.Naccache-Zeolites: Facts, Figures, Future. 8-th Int.Zeolite Conf. Amsterdam. July 10-14.1989.Amsterdam 1989. P.1387-1396.

**QUANTUM CHEMICAL STUDY OF REVERSE SPILLOVER  
OF HYDROGEN IN THE Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM**

**Mikhailov M.N., Zhidomirov G.M.<sup>1</sup>, Kustov L.M.**

N.D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: mik@ioc.ac.ru

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНОГО СПИЛЛОВЕРА  
ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Михайлов М.Н., Жидомиров Г.М.<sup>1</sup>, Кустов Л.М.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, Москва

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: mik@ioc.ac.ru

Мелкодисперсные металлические частицы, нанесенные на различные оксидные подложки, составляют важный класс гетерогенных каталитических систем. Одним из наиболее важных структурных особенностей оксидного носителя является наличие на поверхности оксида гидроксильных групп. Присутствие гидроксильных групп на поверхности оксида существенно влияет на процессы стабилизации металлического компонента и заметно сказывается на электронной структуре нанесенных частиц.<sup>1, 2</sup> Целью работы явилось исследование формирования частично окисленных частиц Co<sub>6</sub> при взаимодействии с поверхностными гидроксильными группами оксида алюминия.

Для описания частично поверхности оксида алюминия использовалось кластерное приближение. Расчет электронного строения кластеров проводился методом функционала плотности (R-B3LYP) с использованием псевдопотенциала SBK и соответствующего ему базисного набора, дополненный поляризационными функциями на всех атомах. Все расчеты выполнены с использованием пакета квантовохимических программ GAMESS US.<sup>3</sup>

Так как  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет структуру дефектной шпинели, то в качестве стартовой структуры была взята структура идеальной шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с постоянной решетки соответствующей  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $a = 7.911 \text{ \AA}$ ), в которой все атомы Mg были замещены атомами Al. Фрагмент поверхности (110), содержащий четыре атома Al со связанными с ними поверхностными атомами O, был выбран в качестве модельного кластера. Оборванные связи кластера были насыщены атомами водорода, помещенными на расстоянии  $0.96 \text{ \AA}$  от атомов O вдоль связей O-Al кристалла. За исключением

поверхностных гидроксильных групп все терминальные ОН-группы были зафиксированы в процессе оптимизации геометрии. Оптимизированная структура полученного кластера (I), моделирующего систему Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показана на рис. 1.

Адсорбционное взаимодействие в кластере I характеризуется довольно большой энергией (3.95 eV). В адсорбции участвуют четыре атома кислорода (два мостиковых кислорода и два кислорода гидроксильных групп), расстояния от которых до ближайших атомов кобальта составляют величину около 2.0 Å. Сечение поверхности потенциальной энергии для процесса переноса водородов (H1 и H2) от поверхностных гидроксильных групп  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на частицу Co<sub>6</sub> приведена на рис. 2. Перенос атома водорода одной из гидроксильных групп на поверхность металлической частицы приводит к образованию

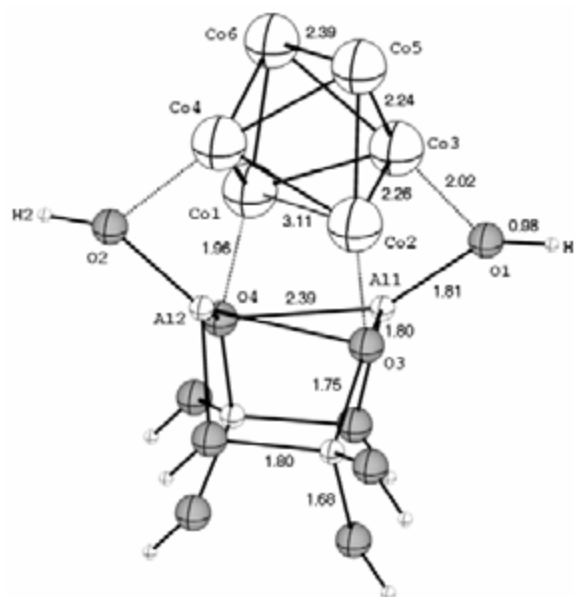


Рис. 1. Оптимизированная структура кластера (I), моделирующего систему Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

поверхностной структуры II. В кластере II расстояние Co3-O1 уменьшается до 1.84 Å и формируется адсорбированное состояние водорода на ребре Co2-Co5 с расстояниями до атомов кобальта 1.62 и 1.67 Å.

Заряд частицы металла в структуре с одним перенесенным водородом гидроксильной группы равен 0.30. Перенос водорода второй поверхностной гидроксильной группы приводит к образованию поверхностного кластера кобальта III с двумя адсорбированными атомами водорода по ребрам Co2-Co5 и Co1-Co6; заряд частицы металла в такой структуре увеличивается до 0.45. Процессы переноса водорода

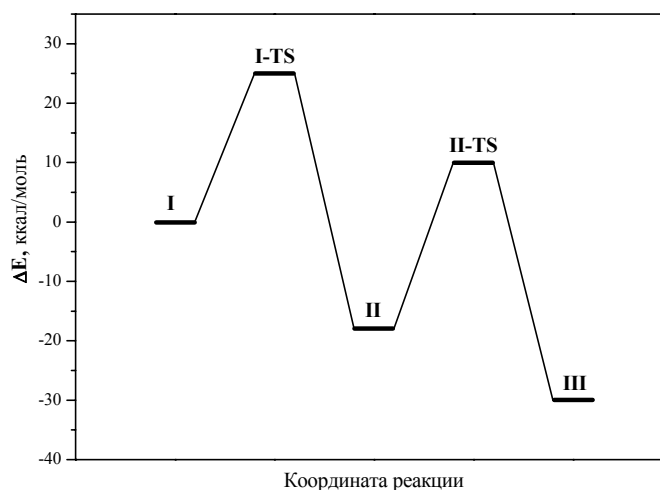


Рис. 2. Сечение поверхности потенциальной энергии для процесса переноса водородов от поверхностных гидроксильных групп  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на частицу Co<sub>6</sub>.

### ОР-III-9

являются экзотермическими ( $\Delta E_1 = -18$  ккал/моль,  $\Delta E_2 = -12$  ккал/моль) с энергиями активации  $E_{a1} = 25$  ккал/моль и  $E_{a2} = 28$  ккал/моль, соответственно.

Предположение о сильном взаимодействии металл–носитель с образованием поверхностных смешанных оксидных структур подтверждается также анализом плотностей состояний и их изменений при иммобилизации частицы металла на поверхности оксида. Перенос водорода и последующее образование связей Co–O вызывает сдвиг d-полос кобальта в сторону более высоких энергий, сопровождающийся увеличением потенциала ионизации и ширины запрещенной зоны на 0.58 eV и 0.37 eV соответственно.

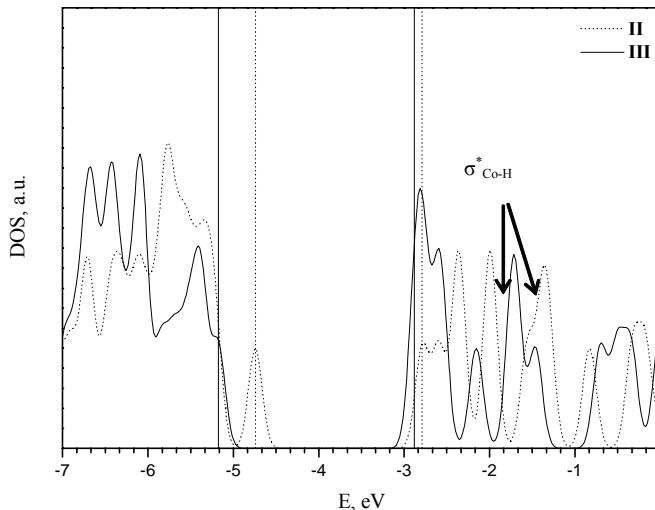


Рис. 3. Плотности состояний для кластеров II и III. Вертикальные линии означают границы запрещенной зоны.

При исследовании адсорбции водорода на частицах Pt методом XAFS<sup>4</sup>, нанесенных на оксид алюминия, было обнаружено, что увеличение кислотности подложки приводит к сдвигу уровня Ферми в сторону больших энергий и увеличению разницы в энергиях между M–H анти-связывающим состоянием и уровнем Ферми. В нашем случае кислотность подложки возрастает при переходе от структуры II к III. Соответственно, уровень Ферми сдвигается в сторону больших энергий на 0.44 eV. Нам удалось идентифицировать положения анти-связывающих состояний Co–H для структур II и III, обозначенные стрелками на рис. 3. Разница в энергиях между анти-связывающим состоянием Co–H и уровнем Ферми на 0.31 eV больше для структуры III, чем для структуры II, и это различие находится в согласии с увеличением кислотности носителя.

Таким образом, проведенные кластерные расчеты методом функционала плотности показали возможность экзотермического переноса водородных атомов (обратный спилловер) от поверхностных гидроксильных групп  $\gamma$ -оксида алюминия на частицу Co<sub>6</sub>, приводящего к образованию частично окисленных состояний кобальта. Рассчитанные изменения в d-состояниях частиц кобальта находятся в соответствии с экспериментальными данными, полученными для нанесенных частиц платины.



**NON-IDEALITY OF ADSORBED OVERLAYER AND SELF-SUSTAINED  
OSCILLATIONS FOR LANGMUIR-HINSHELWOOD MECHANISM**

**Myshlyavtsev A.V.<sup>1,2</sup>, Myshlyavtseva M.D.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Omsk State Technical University, Omsk, Russia

<sup>2</sup>Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia

E-mail: myshl@omgtu.ru

**НЕИДЕАЛЬНОСТЬ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ И АВТОКОЛЕБАНИЯ В  
МЕХАНИЗМЕ ЛЕНГМЮРА-ХИНШЕЛЬВУДА**

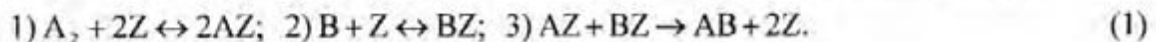
**Мышлявцев А.В.<sup>1,2</sup>, Мышлявцева М.Д.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

E-mail: myshl@omgtu.ru

Простейшей моделью, описывающей окисление угарного газа на платиновых катализаторах, является трехстадийный механизм Ленгмюра-Хиншельвуда [1]



AZ, BZ – вещества на поверхности катализатора Z; A<sub>2</sub>, B, AB – вещества в газовой фазе. Соответствующая кинетическая модель записывается как [2]

$$\begin{cases} dx/dt = 2k_1 P_{A_2} (1-x-y)^2 - 2k_{-1} x^2 - k_3 xy \\ dy/dt = k_2 P_B (1-x-y) - k_{-2} y - k_3 xy, \end{cases} \quad (2)$$

где  $x, y$  – концентрации поверхностных веществ AZ, BZ;  $k_i$  – константы скоростей стадий;  $t$  – время;  $P_{A_2}, P_B$  – парциальные давления веществ A<sub>2</sub>, B. При выводе (2) учитывалась идеальность адсорбционного слоя.

Целью данной работы является изучение возможности автоколебаний в механизме Ленгмюра-Хиншельвуда под воздействием латеральных взаимодействий в случае необратимой адсорбции. В качестве модели адсорбционного слоя рассматривается модель решеточного газа (МРГ) на квадратной решетке. Гамильтониан МРГ записывается как

$$H_{eff} = \varepsilon_{AA} \sum_{\langle mn \rangle} n_{A,j} n_{A,l} + \varepsilon_{AB} \sum_{\langle mn \rangle} n_{A,j} n_{B,l} + \varepsilon_{BB} \sum_{\langle mn \rangle} n_{B,j} n_{B,l} - \mu_A \sum_i n_{A,i} - \mu_B \sum_i n_{B,i}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BB}$  – энергии взаимодействий ближайших соседей;  $n_{A,j}, n_{B,j}$  – числа заполнения  $j$ -го узла, равные нулю, если узел пуст и единице, если узел заполнен

### ОР-III-10

частицей А или В;  $\mu_A, \mu_B$  – химические потенциалы частиц А и В;  $\langle m \rangle$  – означает суммирование по парам ближайших узлов. В рамках теории переходного состояния получены точные выражения для скоростей адсорбции, десорбции и реакции [3]. Считая, что активированные комплексы не взаимодействуют с окружением, и, переходя к безразмерным химпотенциалам, получим следующую кинетическую модель

$$\begin{cases} dx/dt = 2k_1 P_{A_2} p_{00} - k_3 p_{00} \exp(\mu_A + \mu_B) \\ dy/dt = k_2 P_B (1 - x - y) - k_3 p_{00} \exp(\mu_A + \mu_B), \end{cases} \quad (4)$$

где  $p_{00}$  – вероятность найти два соседних узла пустыми. Для упрощения анализа введем параметры  $u = 2k_1 P_{A_2} / k_3$ ,  $v = k_2 P_B / k_3$ . Для вычисления зависимости функций  $p_{00}, x, y$  от химических потенциалов использовался метод трансфер–матрицы [4, 5].

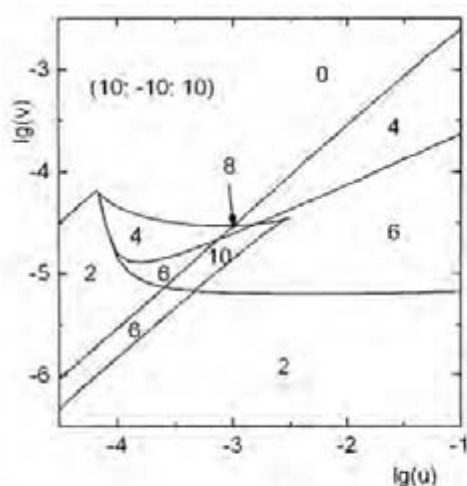


Рис.1.

Для модели с необратимой адсорбцией показано, что возможное число внутренних ст.с. возрастает до 10 при учете неидеальности адсорбционного слоя. Для идеального случая возможное число внутренних ст.с. не превышает 2. На рис. 1. изображена диаграмма кратности для модели адсорбционного слоя, допускающей 10 внутренних ст.с.; цифрами показано количество внутренних ст.с. в соответствующих областях и энергии латеральных взаимодействий  $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB},$

$\varepsilon_{BB}$  в кДж/моль. На рис. 2. сплошная линия разделяет области с положительным и отрицательным дискриминантом характеристического уравнения, а пунктирная линия является множеством точек, на котором равняется нулю сумма корней характеристического уравнения.

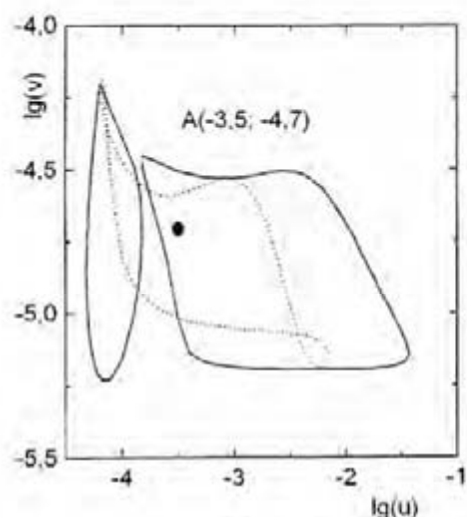


Рис. 2.

Заполненный кружок показывает положение точки А, координаты которой показаны на рисунке 2. Точка А лежит в области с четырьмя внутренними ст.с. При переходе через пунктирную линию, изображенную на рис. 2, в системе происходит бифуркация Андронова-Хопфа. На рис. 3. показан фрагмент построенного в точке А фазового портрета исследуемой системы. Хорошо виден предельный

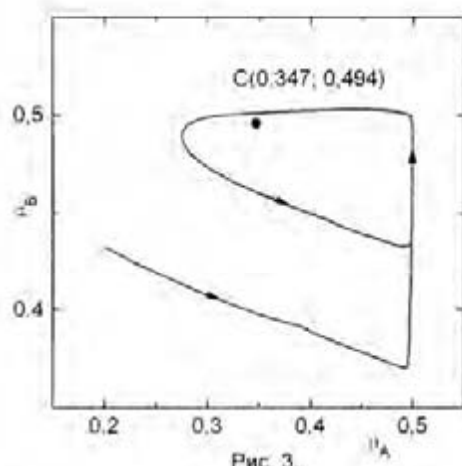


Рис. 3.

цикл, возникший благодаря упомянутой бифуркации. Внутри цикла находится неустойчивое ст.с., показанное заполненным кружком. Здесь же приведены его координаты. На рис. 4. показана зависимость скорости реакции от времени для фазовой траектории, приведенной на рис. 3. Хорошо видны колебания скорости реакции релаксационного типа. Таким образом, мы можем сделать следующие основные выводы. В рамках

физически корректной модели неидеального адсорбционного слоя показано, что кинетическое поведение механизма Ленгмюра-Хиншельвуда становится существенно

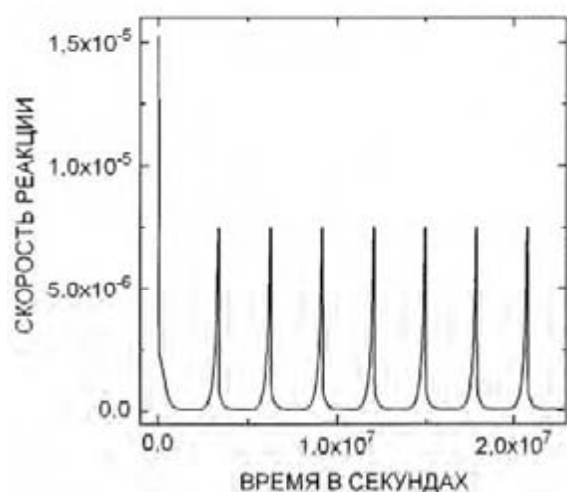


Рис. 4.

сложнее по сравнению с идеальным случаем.

В частности, непосредственными вычислениями показано, что количество внутренних стационарных состояний достигает, по крайней мере, десяти. Общий анализ позволяет утверждать, что достаточно сложный набор латеральных взаимодействий может порождать любое конечное число внутренних стационарных состояний. Показано также, что в некоторых случаях в исследуемой системе могут возникать

изотермические колебания скорости реакции. Следует подчеркнуть, что для описания автоколебаний скорости реакции не требуется вводить в механизм Ленгмюра-Хиншельвуда дополнительных стадий.

#### Литература

- 1 Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304с.
- 2 Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. – Новосибирск: Наука, 1986. – 320с.
- 3 Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. – Новосибирск: Наука. – 1988. – 296с.
- 4 Myshlyavtsev A.V., Zhdanov V.P. //Chem. Phys. Lett. – 1989. – v. 162, № 1,2. – P. 43–46.
- 5 Мышлявцев А.В., Мышлявцева М.Д. Вычислительные аспекты метода трансформатрицы. – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН. – 2000. – 101с.

**THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS AND INTEGRAL ABSORPTION  
COEFFICIENT OF ADSORBED CO****Tsyganenko A.A., Kondratieva E.V., Yanko V.S.**

V.A. Fock Institute of Physics of St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia  
E-mail: tsyg@photonics.phys.spbu.ru

Vibrational spectroscopy is widely used for establishing the structure of adsorbed species and the nature of surface active sites. Most of information is drawn from the positions of IR bands, while band intensity provides data about site concentration. To obtain the latter, the knowledge of absorption coefficients  $\epsilon$  of adsorbed test molecules is needed. Values of  $\epsilon$  themselves can be used as a measure of molecule perturbation in the field of surface site. Besides these direct spectroscopic parameters, FTIR studies at variable temperatures provide means to measure the thermodynamic characteristics of adsorbed species for the case of reversible molecular adsorption. Pressure and temperature dependences of the band intensity enable the enthalpy and entropy of adsorption to be determined for distinct adsorbed species.

In the present work analysis of variable temperature spectral data for CO adsorbed on silica and on some zeolites was carried out in order to verify structural predictions of electrostatic model and to elucidate its applicability to describe spectral manifestations of molecule interaction with surface site, in particular the influence of surface electric field of ionic solids onto the absorption coefficient of the adsorbed molecules.

In accordance with the electrostatic model [1], CO adsorption on ionic sites can be adequately described as interaction of a quadrupole with a point charge. With anions CO should form side-on complexes with slightly lowered frequencies. With the cations linear complexes bound via carbon or oxygen atom should be anticipated. The former are energetically more favorable and have CO stretching frequency shifted to higher wavenumbers, while for the latter opposite electrostatic field direction with respect to molecule causes frequency lowering. Another prediction of theory deals with CO absorbance, which in axial electrostatic field of the cation should decrease for usual C-bonded species and increase for O-bonded complexes. This result is in contradiction with some earlier works, e.g. [2], where the integral extinction coefficient of CO bound to Lewis acid sites was claimed to rise with the growing strength of interaction. Cationic zeolites, where equilibrium between two kinds of CO complexes with the same cations was recently established by means of variable temperature FTIR spectroscopy [3], could be excellent systems to verify this prediction, if only extinction of both structures can be measured separately.

Experimentally, the enthalpy of CO-OC reorientation  $\Delta H^\circ$  could be found from the slope of van't Hoff plot – dependence of logarithm of equilibrium constant, expressed via the observed intensity ratio  $A_{\text{HF}}/A_{\text{LF}}$  of the high-frequency (HF) and the low-frequency (LF) bands, on the reciprocal temperature:

$$\ln K = \ln[(A_{\text{HF}}/A_{\text{LF}}) (\varepsilon_{\text{LF}}/\varepsilon_{\text{HF}})] = \ln(A_{\text{HF}}/A_{\text{LF}}) - \ln(\varepsilon_{\text{HF}}/\varepsilon_{\text{LF}}) = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$$

Extrapolation of  $\ln(A_{\text{HF}}/A_{\text{LF}})$  dependence to  $1/T=0$  gives the  $\ln(\varepsilon_{\text{HF}}/\varepsilon_{\text{LF}}) + \Delta S^\circ/R$ , and if the value of entropy of CO-OC isomerization  $\Delta S^\circ$  can be evaluated, we can estimate the ratio of extinction coefficients  $\varepsilon_{\text{HF}}/\varepsilon_{\text{LF}}$ .

The thermodynamic parameters can be obtained for certain spectroscopically identified surface species from the  $\ln p$  plot against  $1/T$  for the set of pressure and temperature values corresponding to certain integral intensity of IR band. The slope of the plot gives us the isosteric heat of adsorption, while extrapolation to  $1/T=0$  gives the entropy of adsorption  $\Delta S_a$ .

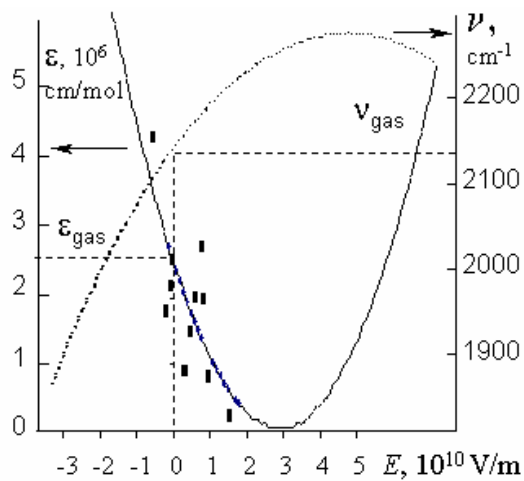
The results of such analysis of the variable temperature spectroscopy data for CO adsorbed on several adsorbents are shown in the table.

Adsorbent		$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\Delta S_a, \text{J/mol}\cdot\text{K}$	$\Delta H_a, \text{kJ/mol}$	$\Delta S_a/\Delta H_a$
SiO <sub>2</sub>		2138	-47	-11	4,3
Si-OH $\cdots$ CO		2154	-64	-12	5,1
CsX		2124	-71	-25	2,8
H-	OH $\cdots$ CO	2173	-105	-22	4,7
Y	OH $\cdots$ OC	2124	-58	-13	4,5

In the spectra of aerosil pretreated at 870K the band of H-bonded CO at 2154  $\text{cm}^{-1}$  predominates and can be easily separated from that of “physisorbed” molecules at 2138  $\text{cm}^{-1}$ , whose temperature dependence was studied for methylated aerosil sample with low OH concentration. This band has rotational wings and is supposed to be due to side-on CO complexes with O atoms of siloxane bridges. Framework oxygen atoms of X zeolites have much greater negative charge and we assign CO band at 2124  $\text{cm}^{-1}$  in the spectrum of CsX zeolite to complexes with Si-O-Al or Al-O-Al bridges. Rotational freedom of CO molecules in side-on complexes with anions should manifest itself in lower values of entropy change on adsorption. In fact, the related values of adsorption entropy  $\Delta S_a/\Delta H_a$ , given in the right column, are the lowest for CO on CsX and physisorbed on silica. For the bands of C-bonded and O-bonded CO complexes with the acidic OH groups of HY zeolites (bands at 2173 and 2124  $\text{cm}^{-1}$ , respectively), the  $\Delta S_a/\Delta H_a$  values are almost equal, despite the great difference in adsorption enthalpy. This regularity was used to predict the entropy change on reorientation. Thus, for NaY the van't Hoff plot gives the reorientation entropy  $\Delta H^\circ = 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [3],

### OP-III-11

which corresponds to  $\Delta S^\circ$  about  $-12 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Using this value, from the position of the interception point with vertical axis ( $-0.75$  [3]) we find  $\epsilon_{\text{HF}}/\epsilon_{\text{LF}} = 0.45$ . Our measurements give for NaY the  $\epsilon_{\text{HF}}$  value of  $2.1 \cdot 10^6 \text{ cm/mol}$ , then for LF band we find  $\epsilon_{\text{LF}} = 4.7 \cdot 10^6 \text{ cm/mol}$ , well above the  $\epsilon_{\text{CO}}$  value for free molecules of gas ( $2.6 \cdot 10^6 \text{ cm/mol}$ ).



These values, together with other our experimental results for integral absorption coefficient of adsorbed CO are plotted in the figure against the electrostatic field of surface sites, obtained from the frequency shifts of CO molecules on adsorption, considered as a result of the vibrational Stark effect. Two curves show a theoretical dependence of  $\epsilon_{\text{CO}}$  and CO stretching frequency in the axial electric field [1].

In a fair agreement with the theoretical predictions, these results demonstrate the decrease of  $\epsilon_{\text{CO}}$  values for C-bonded molecules adsorbed on Lewis acid sites and its increase for molecules attached to the cations via oxygen atom.

Thus, variable temperature spectroscopy of adsorbed species combined with pressure measurements provides data for enthalpy and entropy of adsorption and reorientation energy for bistable complexes of CO with the cations. Low entropy values for the bands of CO “physisorbed” on CsX zeolite and silica testify for the rotational mobility of molecules in side-on complexes with surface oxygen. Analysis of experimental data shows that the integral absorption coefficient of adsorbed CO decreases for molecules C-bonded to the cations and increases for O-bonded species, in agreement with the electrostatic model.

#### Literature

- 1 Storozhev P.Yu., Yanko V.S., Tsyganenko A.A. et al. Appl. Surface Sci., 238 (2004) 390.
- 2 Soltanov R.I., Paukshtis E.A., Yurchenko E.N. Kinet. and Catalysis, 23 (1982) 164.
- 3 Tsyganenko A.A., Escalona Platero E., Otero Arean C., et al. Catal. Lett., 61 (1999) 187.

**INFORMATION SYSTEM OF THE ANALYSIS OF MECHANISMS OF COMPLEX REACTIONS ON THE EXAMPLE OF HYDROALUMINATION OF OLEFINS**

**Abzalilova L.R., Gubaidullin I.M., Spivak S.I.**

Institute of Petrochemistry and Catalysis Bashkortostan Republic Academy of Science and Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia  
E-mail: irekmars@rambler.ru

**ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА АНАЛИЗА МЕХАНИЗМОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ**

**Абзалилова Л.Р., Губайдуллин И.М., Спивак С.И.**

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа  
E-mail: irekmars@rambler.ru

Рассматривается сложный механизм реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами ( $\text{HAlBu}_2^i$ ,  $\text{AlBu}_3^i$ ,  $\text{ClAlBu}_2^i$ ) в присутствии  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Гипотетическая схема рассматриваемого многостадийного процесса представлена в [1]. Анализ механизмов сложных реакций предъявляет дополнительные требования к математической интерпретации измерений - методам решения обратных задач химической кинетики.

Цель данной работы заключалась в разработке информационной системы [2] обеспечения исследования механизмов сложных реакций. Система включает в себя: 1) математическое описание кинетики химической реакций; 2) базу данных экспериментальных измерений концентраций веществ от времени при разных условиях проведения химического эксперимента; 3) реляционную систему управления базой данных (РСУБД) и методов вычислительного эксперимента.

Уравнения материального баланса реакции гидроалюминирования олефинов в присутствии  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  имеют вид [3]:

$$\frac{dX_i}{d\tau} = \frac{F_i - X_i F_N}{N}, \quad (1) \quad \frac{dN}{d\tau} = F_N, \quad i=1..14, \quad (2)$$

с начальными условиями при  $\tau=0$ :  $X_i = X_i^0$ ,  $N=1$ , где ( $N=C/C_0$ ) – относительное изменение числа молей реакционной смеси, реакция протекает с изменением числа молей, это описывается уравнением (2);  $X_i$  - вещества, участвующие в реакции:  $X_1 = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $X_2 = \text{HAlBu}_2^i$ ,  $X_3 = \text{ClAlBu}_2^i$ ,  $X_4 = \text{AlBu}_3^i$ ,  $X_5 = \text{Cp}_2\text{ZrBuCl} \cdot \text{AlBu}_3^i$ ,

### ОР-III-12

$$X_6 = [Cp_2ZrHCl \cdot HAlBu_2^i]_2, \quad X_7 = Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2^i \cdot ClAlBu_2^i, \quad X_8 = CH_2CH_2R,$$
$$X_9 = Cp_2Zr(CH_2CH_2R)Cl, \quad X_{10} = Bu^iAl(CH_2CH_2)R, \quad X_{11} = Bu^iClAl(CH_2CH_2)R,$$
$$X_{13} = C_4H_8, \quad X_{14} = Cl_2AlBu^i, \quad R = C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_8H_{17}.$$

В зависимости от алкилалана ( $HAlBu_2^i$ ,  $AlBu_3^i$ , или  $ClAlBu_2^i$ ) функции  $F_i$  имеют вид:

для  $HAlBu_2^i$ :

$$F_1 = -w_1; F_2 = -2w_1 - 2w_2 - 2w_4; F_3 = w_1; F_6 = \frac{1}{2}w_1 - w_2 - \frac{1}{2}w_3 + \frac{1}{2}w_4; F_7 = 2w_2;$$

$$F_8 = -2w_3; F_9 = w_3 - w_4; F_{10} = w_3 + w_4; F_N = -\frac{3}{2}w_1 - w_2 - \frac{1}{2}w_3 - \frac{3}{2}w_4.$$

для  $AlBu_3^i$ :

$$F_1 = -w_1; F_3 = w_1; F_4 = -2w_1 - w_3 - 2w_5; F_5 = w_1 - w_2; F_6 = \frac{1}{2}w_2 - \frac{1}{2}w_3 - \frac{1}{2}w_4 + \frac{1}{2}w_5;$$

$$F_7 = w_3; F_8 = -2w_4; F_9 = w_4 - w_5; F_{10} = w_4 + w_5; F_{13} = 2w_2 + w_3 + 2w_5;$$

$$F_N = -w_1 + \frac{3}{2}w_2 + w_3 - \frac{1}{2}w_4 + \frac{1}{2}w_5$$

для  $ClAlBu_2^i$ :

$$F_1 = -w_1 + w_5; F_3 = -3w_1 - 2w_2 - 3w_4 - w_5 + w_6; F_6 = \frac{1}{2}w_1 - \frac{1}{2}w_2 - \frac{1}{2}w_3 + \frac{1}{2}w_4; F_7 = w_2;$$

$$F_8 = -2w_3; F_9 = w_3 - w_4 - w_5; F_{10} = w_3 + w_5 - w_6; F_{11} = w_4 + w_6; F_{13} = 2w_1 + w_2 + 2w_4;$$

$$F_{14} = 2w_1 + w_2 + w_4 - w_6; F_N = \frac{1}{2}w_1 + \frac{1}{2}w_2 - \frac{1}{2}w_3 + \frac{1}{2}w_4$$

где  $w_j$  – скорость реакции, выписанная в соответствии с законом действующих масс.

Определение кинетических констант проводили путем минимизации функции

$$F = \sqrt{\sum_i (X_i^{\text{экспер}} - X_i^{\text{расч}})^2}.$$

В зависимости от кинетической схемы для решения задачи Коши системы обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ) использовались явные и неявные методы Кутты-Мерсона 4 и 5-го порядка. Для определения кинетических констант реализованы процедуры минимизации функции  $F$  – метод покоординатного спуска и метод параболического спуска.

База данных `GIDRO_AL.dat` является частью компьютерной картотеки класса реакций цикло-, гидро-, карбо-металлирования (алюминий, магний и т.д.) олефинов в присутствии цирконий и титановых катализаторов. `GIDRO_AL.dat` включает в себя отдельные независимые данные как отдельных стадий, так и всего процесса.

Достоинством РСУБД являются алгоритмы, которые, в зависимости от введенных схем химических реакций в виде стехиометрической и атомарно-молекулярной матрицы, автоматически формируют СОДУ, матрицы Якоби. Уровень сервиса



разработанной РСУБД позволяет использовать ее реальными пользователями – химиками-экспериментаторами и технологами.

Структура исходной информации позволила независимо определить часть искомых констант. При этом была использована информация о всех законах сохранения, что позволило разделить исходную СОДУ на несколько существенно более простых составляющих [4]. Это значительно повысило уровень надежности определения кинетической модели процесса.

Построена кинетическая модель реакции гидроалюминирования олефинов в присутствии  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , адекватно описывающая экспериментальные данные в случае, когда гидроалюминирование происходит с помощью  $\text{HAlBu}_2^i$ ,  $\text{AlBu}_3^i$ . Разработана математическая модель, учитывающая изменение числа молей реакционной смеси. Найдены численные значения кинетических констант и энергий активации отдельных стадий. Все исходные начальные данные, наблюдаемые эксперименты и результаты вычислительных экспериментов сохранены в РСУБД, которую планируется использовать при последующем анализе рассматриваемой и близких реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-01-97908).

#### Литература:

- 1 Парфенова Л.В., Печаткина С.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. №2.
- 2 Дейт К.Дж. Введение в системы баз данных. Издание шестое. – М. – С.-Петербург. – Киев: Изд-во «Вильямс». 1999 г.
- 3 Абзалилова Л.Р., Губайдуллин И.М., Спивак С.И. //Обзор прикладной и промышленной математики. Т.12, выпуск 2, 2005.
- 4 Абзалилова Л.Р., Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Определение кинетических параметров реакции гидроалюминирования олефинов //Сб. трудов XVIII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологии ММТТ - 18», 31 мая – 3 июня, г. Казань

**MOLECULAR MECHANISM OF 1,2-DICHLOROETHANE DECHLORINATION OVER Cu AND Cu-Pt CATALYSTS. DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY****Avdeev V.I., Kovalchuk V.I.<sup>1</sup>, Zhidomirov G.M., Julie L. d'Itri<sup>1</sup>**

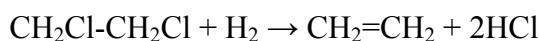
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261, USA

E-mail: via@catalysis.nsk.su

**Introduction**

Catalysts based on bimetallic compounds may dramatically change both activity and selectivity, as compared to the individual metals, by creating new reaction pathways [1]. The most impressive example of enhanced catalytic behavior as a result of alloying is the reaction of hydrogen-assisted 1,2-dichloroethane dechlorination.



It has been found that Cu catalyzes this reaction with 100% selectivity to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, but the catalytic activity is extremely low [2]. However, alloying Cu with Pt results in catalysts highly selective toward C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, when the ratio of Cu/Pt exceeds 3 with the activity compared to that of pure Pt [3]. Even though several hypotheses have been put forth [4], the reason of high activity and ethylene selectivity of Cu-Pt catalysts is still poorly understood and the details of the mechanism of the 1,2-dichloroethane (1,2-DCE) dechlorination have not been elucidated. Thus, the present investigation is a theoretical analysis of the reaction pathways of the 1,2-DCE dechlorination to ethylene over Cu<sub>20</sub> and Cu<sub>8</sub>Pt<sub>2</sub> clusters that model active sites (AS) of mono-Cu and bi-metallic Pt-Cu catalysts, respectively [models AS(Cu) and AS(Pt-Cu)].

The calculations were performed within the Density Functional Theory (DFT) approach with a GAUSSIAN\_03 software package on Seaborg Supercomputer of National Energy Research Scientific Computing Center (USA) under contract No. DE-AC03-76SF00098. Becke three-parameter exchange functional (Becke3) within the gradient corrections and the Lee-Yang-Parr (LYP) correlation functional were used (approximation Becke3LYP/CEP-31G/6-31G\*).

**Results**

For both AS(Cu) and AS(Pt-Cu) models the calculations predict two different mechanisms of the 1,2-DCE dechlorination to ethylene (Figures 1 and 2). The first mechanism corresponds to synchronous elimination of two chlorine atoms from 1,2-DCE in one elementary step. Ethylene evolves into the gas phase without the intermediate adsorption (direct mechanism). The other mechanism consists of three consecutive steps (step-by-step

mechanism) and includes two stable intermediates (INT1, INT2) and three transition states (TS<sub>1</sub>, TS<sub>2</sub>, TS<sub>3</sub>). All steps are activated. The electronic nature of the elementary steps is similar for both AS(Cu) and AS(Cu-Pt) models, but the energy barriers are essentially different. For the direct 1,2-DCE dechlorination mechanism to ethylene, the overall rate is determined by the energy barrier height of the elementary step (26.1 and 32.5 kcal/mol for Cu and Cu-Pt catalyts, respectively). For the three-step mechanism, the first step determines the overall rate of 1,2-DCE dechlorination to ethylene with activation energies of 34.3 and 25.1 kcal/mol for Cu and Cu-Pt systems, respectively).

The possibility of realization of the direct or step-by-step mechanism is completely determined by the relation of activation energy of the first step of the consecutive mechanism to activation energy of the direct mechanism. For the Cu-system, direct mechanism has lower activation barrier than the three-step one and thus it will dominate in the conversion of 1,2-DCE to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (see Figure 1). Hence, the selectivity of Cu catalyts approaching 100% may be

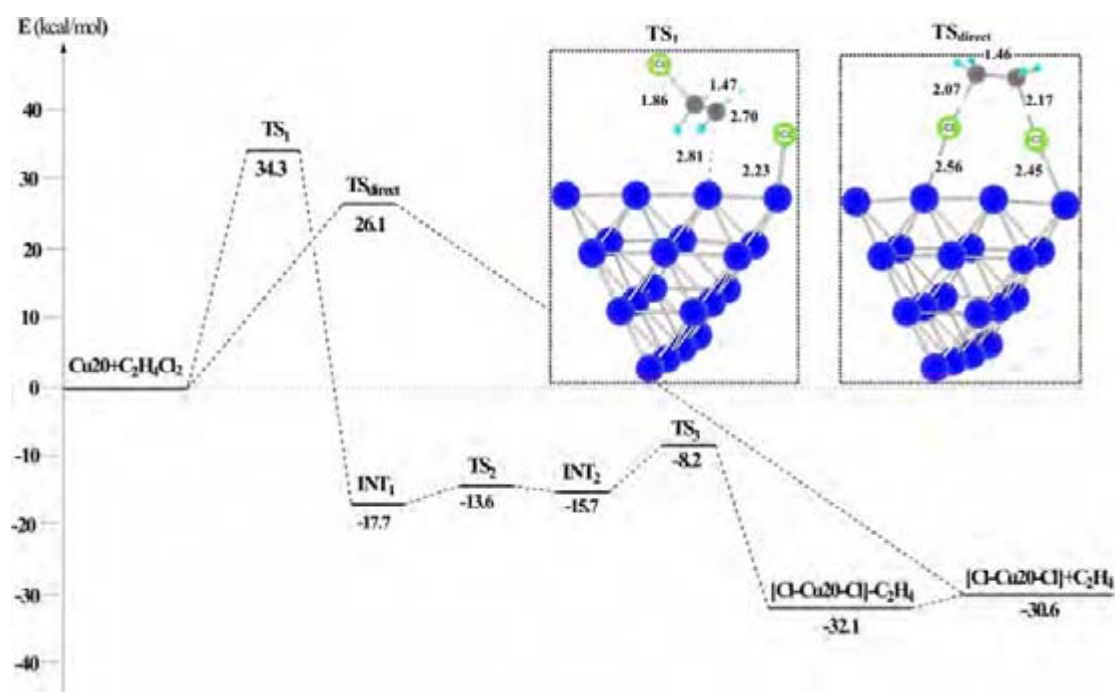


Figure 1. Comparison of the energy profiles of the direct and the step-by-step mechanisms of the 1,2-DCE dechlorination reaction on Cu<sub>20</sub>-nanocluster. The framed insets show the structures of transition states (TS) of the limiting steps.

due to the fact that synchronous elimination of the two chlorine atoms is completed with ethylene release in the gas phase without adsorption of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on the catalyst surface. But the situation is dramatically different for bimetallic AS(Cu-Pt) model. In this case, relation of activation energy of the first stage of the consecutive mechanism to activation energy of the direct mechanism is reversed as compared to Cu-system. Direction of the reaction pathway

### OP-III-13

changes to the formation of stable intermediates INT1 and INT2. The first step is the dissociation of the first C-Cl bond. It results in the formation of adsorbed  $\beta$ -chloroethyl species (INT1) in *trans*-position of the second C-Cl bond to Pt atom. The second step is completed with rearrangement of the *trans*- $\beta$ -chloroethyl into a *cis*-conformation (INT2). The third step is the dissociation of the second C-Cl bond to form a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> molecule  $\pi$ -bonded to the Pt-center on a chlorinated active center [Cl-AS-Cl]-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (see Figure 2).

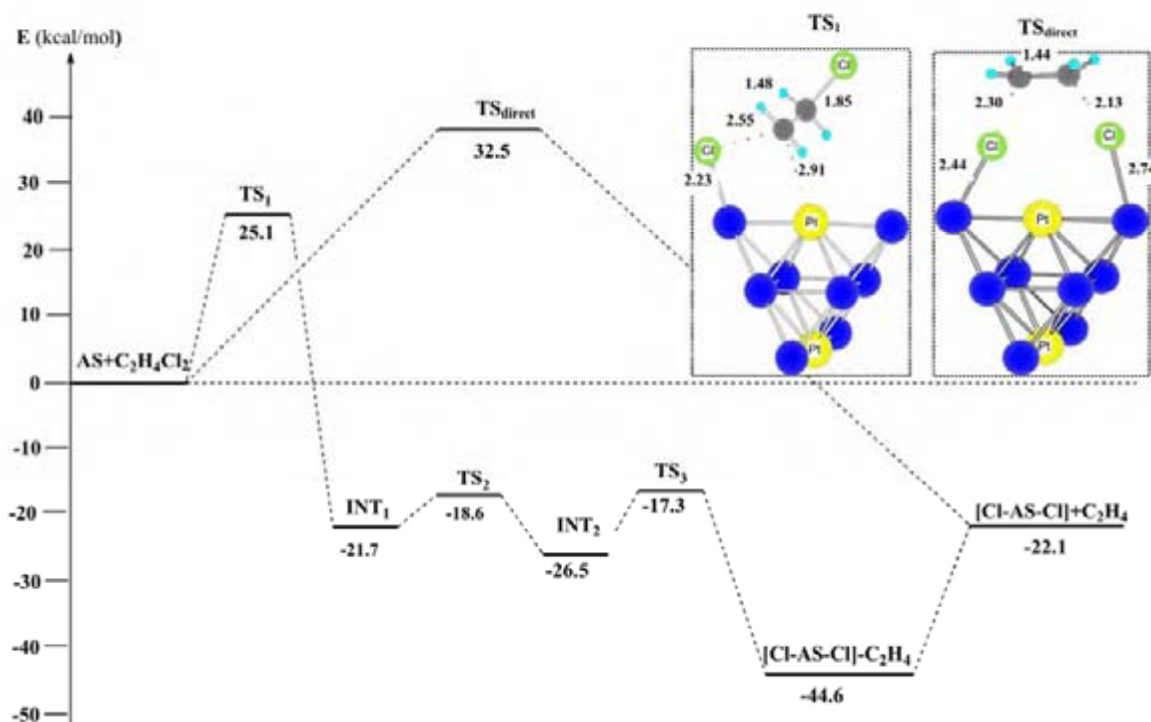


Figure 2. The energy profiles of dechlorination reactions of 1,2-DCE to ethylene on Cu<sub>8</sub>Pt<sub>2</sub> nanocluster according to direct and step-by-step mechanisms.

Although both channels for Pt-Cu system are thermodynamically possible, kinetic restrictions may exclude the direct mechanism and hence the reaction will proceed mainly through the consecutive mechanism. Thus, the essentially different rate of the CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl + H<sub>2</sub> reaction over Cu and Pt-Cu catalysts is not because of different rate of the C-Cl bond dissociation. Most likely, the low rate of the reaction on Cu catalyst is caused by low H equilibrium surface coverage due to the low heat of hydrogen adsorption. This results in a high equilibrium surface coverage of Cl and a low concentration of the free of Cl sites available for 1,2-dichloroethane dissociation.

#### References:

- 1 V. Ponec and G.C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys* (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- 2 V.I. Kovalchuk and J.L. d'Itri, *Appl. Catal. A* 171 (2004) 13.
- 3 L.S. Vadlamannati, V.I. Kovalchuk, and J.L. d'Itri, *Catal. Lett.* 58 (1999) 173.4.
- 4 V.I. Avdeev, V.I. Kovalchuk, G.M. Zhidomirov, and J.L. d'Itri, *Surf. Sci.* 583 (2005) 46.

**SYNERGISTIC PHENOMENA IN CATALYSIS: CLASSES OF SYNERGISM****Golodov V.A.**

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: rinctm@kazsu.kz

**СИНЕРГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ: КЛАССЫ СИНЕРГИЗМА****Голодов В.А.**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан  
E-mail: rinctm@kazsu.kz

Классификация синергических явлений или эффектов (СЭ) в катализе включает 5 категорий: 1) природа СЭ, 2) функции компонентов синергической системы (СС), 3) механизм действия СС, 4) иерархия возникновения СЭ и 5) причина возникновения СЭ [1]. Категории 1, 3 и 5 рассмотрены нами ранее [2-5], в данном докладе обсуждается более подробно категория 2.

Данная категория, именуемая как «функциональные характеристики частиц, участвующих в СЭ» включает 3 класса синергизма в системах а) 1-й класс: катализатор 1 – катализатор 2 ( $K_1-K_2$ ), б) 2-й класс: катализатор-некатализатор ( $K-X$ ) и в) 3-й класс: некатализатор 1 – некатализатор 2 ( $X_1-X_2$ ). Графически эти три класса синергизма представлены на рисунке.

Генерация синергизма 1-го класса происходит за счет образования новых фаз, гетероядерных комплексов в растворах и на поверхности носителей, увеличения поверхности и дисперсности активных компонентов и некоторых других причин.

Синергизм второго класса широко представлен в каталитических системах на основе механических смесей гетерогенных катализаторов [6]. Механизм возникновения синергизма в этих системах чаще всего интерпретируется как спилловер-эффект активированных молекул субстрата на новые активные центры. К эффектам этого же класса относятся и многие неаддитивности, наблюдаемые в системах, состоящих из активного компонента и «инертного» носителя.

## ОР-III-14

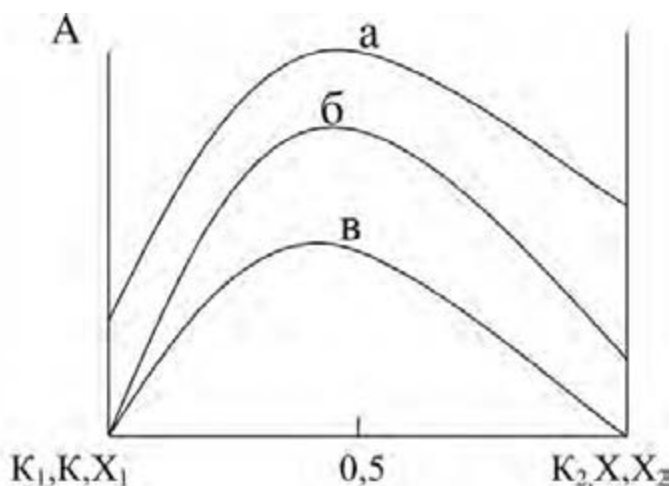


Рис. Синергические кривые двухкомпонентной каталитической системы.

а – 1-й класс, б – 2-й класс,  
в – 3-й класс синергизма  
А – активность, селективность

Наиболее интересным является 3-й класс синергизма, т.к. здесь из неактивных компонентов создается катализатор, синтезируются активные центры. Современные физико-химические методы позволяют в ряде случаев определить состав и расшифровать структуру таких центров на поверхности и в растворе.

Таким образом, с помощью эффектов синергизма раскрываются некоторые подходы к синтезу сложных каталитических систем, в том числе из компонентов, которые в индивидуальном состоянии не являются катализаторами, например, субстратов растворителей и других внестехиометрических добавок или физических факторов (3 класс синергизма), когда только один из компонентов является катализатором (2 класс синергизма, в классическом катализе этот случай известен как модифицирование или промотирование катализатора), и наиболее распространенный тип сверхаддитивности свойств системы из двух катализаторов, когда оба компонента обладают активностью, селективностью или стабильностью (1 класс синергизма).

В докладе приводятся примеры СЭ в катализе, обусловленные функциональными характеристиками частиц, являющихся компонентами синергической системы. Синергические эффекты имеют место и в других разделах химии, в т.ч. в физической и химии ВМС [6, 7].

### Литература

- [1] В.А. Голодов, Росс.хим.ж., 44 (2000) 45.
- [2] V.A. Golodov, 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. "Highly-organized catalytic systems". Abstracts. M.: 2000, P.17.
- [3] В.А. Голодов, Вестник КазНУ, сер. химич., 3 (2005) 54.
- [4] В.А. Голодов, В сб. Проблемы катализа XX века. Алматы ИОКЭ, 2001, с. 8.
- [5] V.A. Golodov, J. Inst. Catalysis Hokk. Univ., 29 (1981) 49.
- [6] Л.С. Глебов, А.Г. Закирова, Т.Н. Бурдейная и др. Нефтехимия, 44 (2004) 243.
- [7] V.A. Golodov, Eurasian ChemTech J., 2 (2000) 29.
- [8] В.А. Голодов, Вестник КазНУ, сер. химич., 2 (2003) 36.

**CATALYTIC ACTIVITY OF SAMPLES OF THE SULFOCATIONITE FIBAN K-1  
WITH THE DIFFERENT DEGREE OF HYDRATION IN SYNTHESIS OF  
METHYL-*TERT*-AMYL ETHER**

**Shachenkova L.N., Cherches B.Kh., Yegiazarov Yu.G.**

Institute of Physical Organic Chemistry NAS Belarus, Minsk, Belarus  
E-mail: Yegiazarov@ ifoch.bas-net.by

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОБРАЗЦОВ СУЛЬФОКАТИОНИТА  
ФИБАН К-1 РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ В СИНТЕЗЕ  
МЕТИЛ-*ТРЕТ*-АМИЛОВОГО ЭФИРА**

**Шаченкова Л.Н., Черчес Б.Х., Егизаров Ю.Г.**

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск  
E-mail: Yegiazarov@ ifoch.bas-net.by

Промышленный синтез метил-трет-амилового эфира (МТАЭ), высокооктанового компонента автомобильных бензинов, осуществляется на гранульных сульфированных ионитах КУ-23, Dowex msm 31, Amberlyst-15 и др. [1].

Нами было показано ранее [2], что волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1 является эффективным катализатором синтеза МТАЭ. В настоящей работе изучено влияние степени гидратации ФИБАН К-1 на его каталитическую активность и характер протекающих реакций.

Таблица

Зависимость состава катализата (мас. %) от температуры процесса при синтезе МТАЭ на образцах ФИБАН К-1 разной степени гидратации

Компоненты	Температура процесса, °С				
	60	70	80	90	100
Воздушно-сухой катионит					
МТАЭ	11.9	29.4	42.9	39.3	33.0
Метанол	27,4	20.9	16.5	17.2	19.5
Метилбутены	60.7	49.7	40.6	43.5	47.5
Катионит, высушенный при 60°С					
МТАЭ	11.0	-	-	-	-
Метанол	28.1	-	-	-	-
Метилбутены	60.9	-	-	-	-
Катионит, высушенный при 80°С					
МТАЭ	9.0	23.0	34.9	-	-
Метанол	28.3	23.8	19.9	-	-
Метилбутены	62.7	53.2	45.2	-	-
Катионит, высушенный при 100°С					
МТАЭ	8.6	15.7	22.6	26.0	29.8
Метанол	27.7	27,0	24.0	21.7	20.9
Метилбутены	63.7	57,3	53.4	52.3	49.3

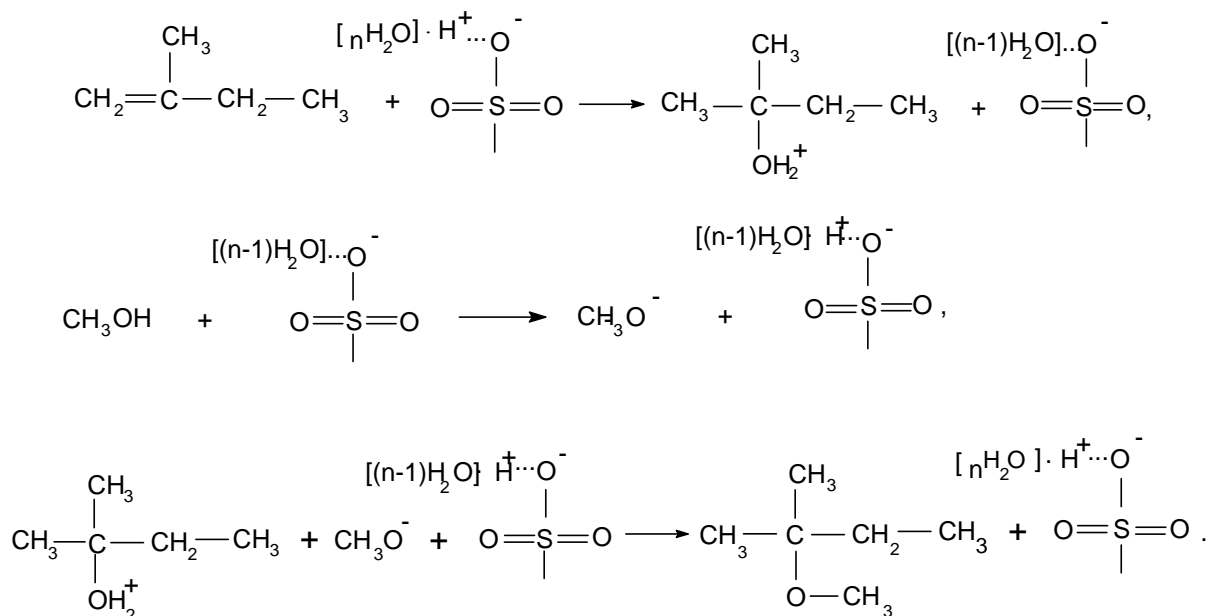
### ОР-III-15

Содержание воды в образцах сульфокатионита ФИБАН К-1, высушенных при разных температурах, определяли весовым методом. При температурах 60, 80, 100 и 120°C потеря массы катионита составляет 12.2, 13.8, 15.6 и 18.4 мас. %.

В воздушно-сухом сульфокатионите содержание H<sub>2</sub>O составляет 4 молекулы на сульфогруппу, а в образцах, высушенных до постоянной массы при температурах 60, 80 и 100 °C – соответственно 1.4, 1.0 и 0.6 молекулы H<sub>2</sub>O на SO<sub>3</sub>H – группу.

Анализ результатов, полученных при синтезе МТАЭ, показывает, что наиболее высокой каталитической активностью обладает воздушно-сухой катионит (таблица). При уменьшении степени гидратации катионита (менее двух молекул H<sub>2</sub>O на сульфогруппу) содержание целевого продукта в катализате снижается. Сделано предположение о том, что различие в каталитической активности образцов обусловлено разной концентрацией в них протонированных гидратных структур ([nH<sub>2</sub>O]·H<sup>+</sup>), являющихся эффективными переносчиками протона.

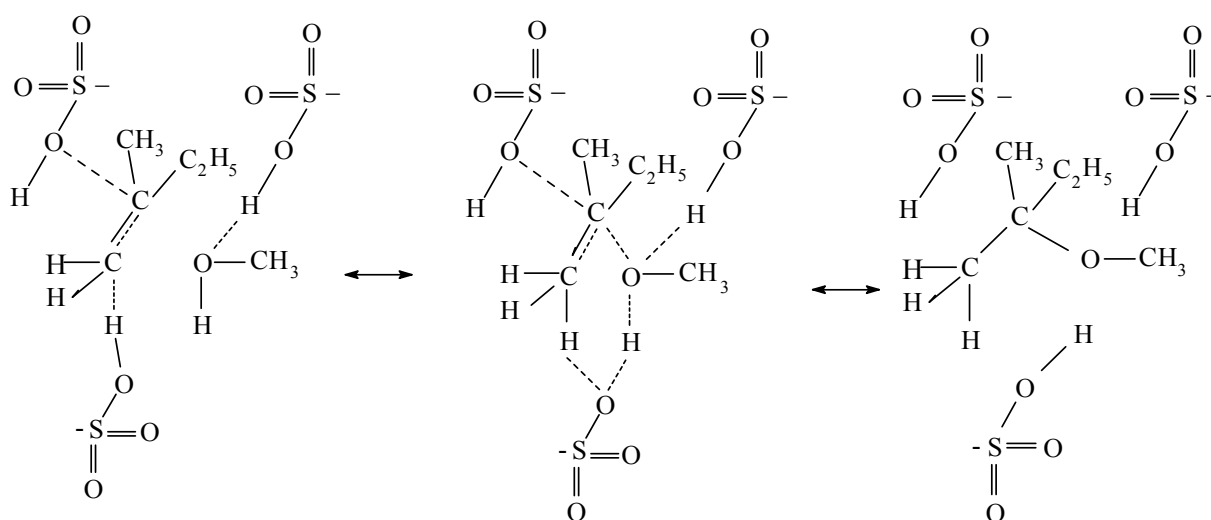
Методом ЯМР <sup>13</sup>C показано, что протонизация метилбутенов в фазе воздушно-сухого катионита протекает с участием гидратных структур, сопровождается гидратацией олефина и образованием протонированной формы *трет*-амилового спирта (ТАС):



Тот факт, что продукты синтеза МТАЭ не содержат ТАС, вероятно, следует отнести за счет более высокой температуры каталитического эксперимента по сравнению с исследованиями методом ЯМР <sup>13</sup>C, в результате чего повышается вероятность протекания реакции дегидратации ТАС.



Сделано предположение, что на дегидратированном сульфокатионите синтез МТАЭ протекает не по карбоний-ионному, а по согласованному механизму с переносом протона [3]. В соответствии с этим механизмом метанол адсорбируется на катионите с образованием водородной связи между атомом кислорода и протоном  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы. Метилбутен адсорбируется на двух сульфогруппах: протон первой  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы взаимодействует с метиленовой группой олефина, а третичный атом углерода около двойной связи, характеризующийся дефицитом электронной плотности, взаимодействует с кислородом гидроксила второй сульфогруппы. Затем происходит перераспределение зарядов и реорганизация связей с образованием молекулы эфира.



Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что степень гидратации сульфокатионита оказывает существенное влияние не только на его активность в синтезе МТАЭ, но и на характер протекающих реакций.

#### Литература:

- 1 Стряхилева М.Н., Крылова Г.Н., Чаплиц Д.Н., Павлова И.П., Баунов А.М. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1988. 70 с.
- 2 Черчес Б.Х., Коваленко М.А., Шункевич А.А., Солдатов В.С., Егиазаров Ю.Г. // Нефтехимия. 2002. Т.42. № 1. С. 28.
- 3 Tejero J., Cunill F., Iborra M. // J. Mol. Catal. 1987. Vol. 42. P. 257.

**XPS AND NEXAFS IN-SITU INVESTIGATION OF VPO PRECURSOR ACTIVATION**

**Beloshapkin S., Zemlianov D., Kaichev V.<sup>1</sup>, Hodnett B.K., O'Mahony L., Knop-Gericke A.<sup>2</sup>, Schlögl R.<sup>2</sup>**

Material and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany

E-mail: serguei.belochapkine@ul.ie

The vanadium phosphorus oxide (VPO) catalyst is commercially used for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride (MA) [1]. The commercial VPO catalysts is prepared from vanadyl(IV) hydrogen phosphate hemihydrate,  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [2]. Several V(IV) and V(V) phosphate phases exist in working VPO catalysts but the predominant  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  phase determines the catalytic activity because its (100) plane is the active site for the selective activation of n-butane [3]. Ex-situ XPS analysis [4] confirms the existence of other oxidation states (+3 and +5) before and after activation of the VPO precursor. The presence of  $\text{V}^{+3}$  atoms is explained by formation of oxygen vacancies in surface layer and its concentration is roughly the same for the precursor and the catalysts and do not represent any structural changes. On the other hand the surface concentration of  $\text{V}^{+5}$  atom changes during activation of the precursor even when no  $\text{VOPO}_4$  phase formation is detected by XRD. In some work the presence of  $\text{V}^{+5}$  states is correlated with the total catalytic activity and explained by the formation of oxidised surface zones not detectable by XRD. A more detailed picture of the changes in electron structure of surface VPO layer can be obtained by the NEXAFS technique in the total electron yield (TEY) mode [5]. In-situ XPS and NEXAFS investigations of VPO precursor activation could provide us the valuable information about the mechanism of surface transformation during contact with n-butane and oxygen.

The aim of the presented work was the in-situ investigation of VPO precursor activation mechanism and comparison of that data with ex-situ measurement performed on the same samples. Two VPO precursor samples were used to measurement; the VPO precursor prepared at the University of Limerick by alcoholic route [4] and industrial VPO precursor sample received from Du-Pont. The samples were activated by heating from 200 °C to 450 °C (heating rate 1 °C/min) in n-butane/oxygen mixture (1:14, 0.5 mbar total pressure). The XPS and NEXAFS spectra were recorded during the activation. The products of n-butane oxidation were monitored by mass spectrometry. The XRD technique was used to characterise the samples before and after activation. The morphology of the precursors was investigated by the Focused Ion Beam (FIB) technique.

The result of XPS measurements shows that there are several oxidation states of vanadium on the surface of the VPO precursors. As was mentioned before, the concentration of  $\text{V}^{+3}$  state

did not change as the activation temperature was increased. By the contrast, during the activation in n-butane/oxygen mixture the concentration of  $V^{+5}$  states increased with temperature rise. This result is in agreement with our previous ex-situ XPS investigation [4]. Both VPO precursor samples showed the changes in their NEXAFS spectra during activation. The complex shape of V  $L_3$  NEXAFS spectra was fitted with several individual components. Relative intensities of those components changed during the precursor activation process. As was proved by subsequent XRD analysis of the activated catalysts, both VPO precursors were transformed to  $(VO)_2P_2O_7$  phase. The combination of the results obtained during in-situ experiments with the ex-situ characterisation of the precursors and activated VPO catalysts allows us to establish and compare the mechanism of surface transformation during VPO precursor activation.

The result of our experiments showed that the mechanism of transformation of VPO precursors to catalysts is similar for both samples used in our work. That route includes the topotactical transformation of  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  to  $(VO)_2P_2O_7$  accompanied by partial oxidation of VPO surface. This oxidation appears only in top surface layer without the formation of any  $V^{+5}$  XRD detectible phase. The change of oxidation state of the surface V atoms is also confirmed by NEXAFS measurement which showed significant alternation of electron structure of vanadium during the activation.

#### Acknowledgment

This work was supported by the European Community - Research Infrastructure Action under the FP6 "Structuring the European Research Area" Programme (through the Integrated Infrastructure Initiative" Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science - Contract BI3A-45/201204-A1). The work was also supported by Enterprise Ireland through International Collaboration Programme (IC/2004/099). We gratefully acknowledge BESSY staff for the support during the beamtime.

#### References

- 1 B.K. Hodnett, Heterogeneous Catalytic Oxidation: Fundamentals and Technological Aspects of the Selective and Total Oxidation of Organic Compounds, Wiley, New York, 2000
- 2 M. Abon, J-C. Volta, Appl. Catal. A: Gen. 157 (1997) 173
- 3 G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner, V.M. Franchetti, Chem. Rev. 88 (1988) 55
- 4 L.O'Mahony, T. Curtin, J. Henry, D. Zemlyanov, M. Mihov, B.K. Hodnett, Appl. Catal. A:Gen. 285 (2005) 36
- 5 M. Havecker, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, E. Kleimenov, R.W. Mayer, M. Fait, R. Schlogl, Appl. Surf. Sci. 230 (2004) 272

**THERMAL STABILITY OF GOLD NANOPARTICLES IN Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODEL CATALYSTS FOR CO OXIDATION**

**Vovk E.I., Smirnov M.Yu., Prosvirin I.P., Moroz B.L., Pyryaev P.A.,  
Kalinlin A.V., Bukhtiyarov V.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: ev@catalysis.nsk.su

**СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ  
Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

**Вовк Е.И., Смирнов М.Ю., Просвирин И.П., Мороз Б.Л., Пыряев П.А.,  
Калинкин А.В., Бухтияров В.И.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: ev@catalysis.nsk.su

В течение долгого времени считалось, что золото не может выступать в качестве активного компонента катализатора. Однако, в 1989 году Haruta с соавторами показал, что дисперсное нанесенное золото способно активировать реакцию окисления СО [1]. Золотые кластеры размером < 5 нм активируют реакцию окисления СО начиная с температуры 200 К [1, 2], что существенно ниже, чем на платиновом катализаторе, который применяется в промышленности для утилизации СО. Окисление СО имеет важное практическое значение при регенерации воздуха в закрытых помещениях и очистке выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Известно, что в золотых катализаторах может быть использован практически любой носитель [3]. Катализаторы, полученные на оксидных носителях, которые способны восстанавливаться (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub>), проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с катализаторами на невозстанавливаемых оксидах (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и SiO<sub>2</sub>) [4, 5]. Такое влияние носителя свидетельствует в пользу предположения, что реакция протекает на границе раздела вокруг кластеров золота [6].

Несмотря на высокую активность золотых катализаторов в целом ряде реакций, они пока не находят обширного коммерческого применения. В первую очередь это связано с *низкой термической стабильностью* кластеров золота - их спеканием при высоких температурах.

Нами было изучено влияние носителя (были выбраны восстанавливаемый носитель Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и не восстанавливаемый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на стабильность кластеров золота в различных средах: 1) в СО, О<sub>2</sub> и реакционной среде (СО+О<sub>2</sub>); 2) в парах воды, которые

существенно влияют на активность золотых катализаторов; и 3) в вакууме. Образцы Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовили в виде тонких планарных пленок оксида на подложке с последующим напылением золота в вакууме. По нашим оценкам, размер частиц золота в таких образцах составляет ~ 5 нм. По термодесорбционным данным реакция окисления СО на полученных образцах протекает уже при комнатной температуре. Степень спекания частиц золота определялась по изменению интенсивности линии Au4f в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). При постоянном покрытии золота, чем меньше средний размер нанесенных частиц, тем больше интенсивность характеристической линии.

Было обнаружено, что термическая стабильность наночастиц золота существенно зависит от природы оксидного носителя: на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спекание протекает значительно легче по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Например, в вакууме на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> золото спекается при T ≥ 300°C, а на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при T ≥ 600°C (см. рис. 1). Температура спекания на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слабо зависит от состава газовой среды: агломерация частиц во всех рассматриваемых средах наблюдается при T ≥ 650-700°C. В случае Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> температура спекания зависит от состава газовой фазы: в H<sub>2</sub>O, СО и (СО+O<sub>2</sub>) спекание наблюдается при T ≥ 100-200°C, а в O<sub>2</sub> или вакууме при T ≥ 300°C.

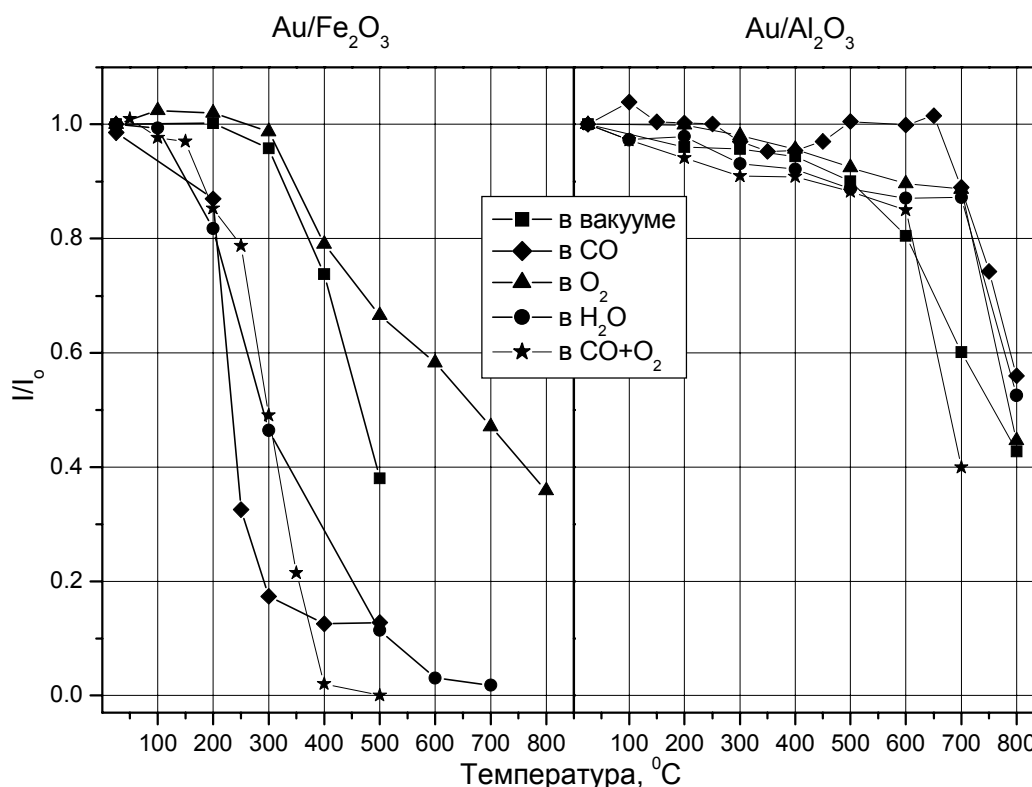


Рис.1 Изменение фотоэлектронной линии Au4f<sub>7/2</sub> (как степень спекания золота) образцов Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после нагрева в различных средах.

### ОР-III-17

Там, где спекание протекает более эффективно ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $(\text{CO}+\text{O}_2)$ ) наблюдается частичное восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ . Послойный анализ обработанных (после спекания) образцов  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  показал, что при дополнительном окислении подложки  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  одновременно со спеканием происходит инкапсулирование наночастиц золота в приповерхностные слои носителя.

В аналогичных условиях нами была проверена термическая стабильность высокоактивного в реакции окисления  $\text{CO}$  образца  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного методом ионной адсорбции комплексов золота (deposition-precipitation) на гранулах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Так же как и для  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного напылением металлического золота, спекания частиц не наблюдается вплоть до  $700^\circ\text{C}$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляют значительно более высокую термическую стабильность по сравнению с  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и мобильность атомов золота на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ниже по сравнению с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Агломерация частиц золота на поверхности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при низких температурах, по всей видимости, связана со способностью носителя восстанавливаться.

Работа поддержана грантом NWO, номер проекта 047.015.003

#### References:

- 1 M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijama, J. Catal. 115 (1989) 301.
- 2 M. Valden, X. Lai and D.W. Goodman, Science 281 (1998) 1647.
- 3 R. Grisel, K.-J. Weststrate, A. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys, Gold Bulletin 35/2 2002 39.
- 4 M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. Veen, M. Muhler, V. Plzak, and R.J. Behm, J. Catal. 197 (2001) 113.
- 5 Sh.K. Shaikhutdinov, R. Meyer, M. Naschitzki, M. Baumer, and H.-J. Freund, Catal. Lett. 86 (2003) 211-219.
- 6 M. Haruta, Catalysis Today. 36(1):153-166, 1997.

**MECHANISM FOR CHEMICAL WAVE PROPAGATION IN CATALYTIC REACTIONS ON PLATINUM GROUP METALS**

**Gorodetskii V.V., Nieuwenhuys B.E.<sup>1</sup>**

Borisev Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup> Leiden Institute of Chemistry, Leiden, The Netherlands

E-mail: gorodetsk@catalysis.ru

**ПРИРОДА ПОДВИЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН В РЕАКЦИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ**

**Городецкий В.В., Nieuwenhuys B.E.<sup>1</sup>**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>1</sup> Leiden Institute of Chemistry, Leiden, The Netherlands

E-mail: gorodetsk@catalysis.ru

Известно, что проведение реакций  $H_2+O_2$ ,  $CO+O_2$ ,  $NO+H_2$ ,  $NO+NH_3$  на металлах платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ir) в условиях далеких от равновесных, может сопровождаться появлением *критических явлений* в виде автоколебаний, “поверхностных взрывов” и подвижных волн. Благодаря способности химических систем к формированию колебательных режимов реакции, открывается уникальная возможность новых и нетрадиционных способов управления химической реакционной способностью за счет воздействия реакционной среды на каталитические свойства металлов. Изменение концентрации активных центров может сопровождаться увеличением выхода продуктов реакции, ростом селективности. Исследование механизма этих реакций, помимо фундаментального интереса, имеет также прикладное значение, связанное с защитой окружающей среды, поскольку Pd, Rh и Pt входят в состав каталитических нейтрализаторов выбросов отходящих газов.

Цель настоящей работы состоит в применении экспериментальных методов (СПЭЭВР, РФЭС, ТПР, молекулярные пучки) для установления взаимосвязи между автоколебаниями и волнами, наблюдаемыми как на поверхности монокристаллов Pd(110), Pt(100), Rh(110), так и на поверхности металлических острий наноразмеров  $\sim 10^3 \text{ \AA}$ , исследованных методами полевой электронной (ПЭМ) и полевой ионной (ПИМ) микроскопии. Результаты исследований на остриях металлов Pt-группы представлены в таблице 1.

## ОР-III-18

Окисление  $H_2$ . Образование подвижных волн в реакции  $H_2+O_2$  наблюдали визуально на Pt- остриях при давлении реакционной среды  $\sim 10^{-3}$  (1:1) мбар в условиях *in situ* методом ПИМ с разрешением  $\sim 5 \text{ \AA}$  [1]. Использование продукта реакции - молекул  $H_2O$  - в качестве изображающего газа ( $H_2O^+$ ), позволило связать появление регулярных волн с возникновением автоколебаний скорости реакции. Выявлена иницирующая роль обратимого фазового перехода  $hex \leftrightarrow 1 \times 1$  нанограни Pt(100) – центра генерирования волн по поверхности Pt острия. Периодический переход платины из неактивного в высокоактивное каталитическое состояние связывается с обратимым фазовым переходом  $hex \leftrightarrow 1 \times 1$  нанограни Pt(100), индуцированным адсорбцией водорода.

Таблица 1. Специфичность граней, являющихся центрами зарождения подвижных волн на поверхности нано-острий Pt-металлов в условиях автоколебательного режима протекания реакций

Реакция	Металл	Метод	Индексы граней, центров зарождения регулярных волн	Температура (Т, К)	Давление реакционной смеси (мбар)
$H_2 + O_2$	Pt	ПИМ	{100}	300 К	$P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$ , $P_{H_2} = 6 \times 10^{-4}$
$CO + O_2$	Pt	ПЭМ	{100}	365 К	$P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$ , $P_{CO} = 8 \times 10^{-6}$
	Pt	ПИМ	{100}	365 К	$P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$ , $P_{CO} = 5 \times 10^{-6}$
	Pd	ПЭМ	{100} <sub>st</sub>	425 К	$P_{O_2} = 2.6 \times 10^{-3}$ , $P_{CO} = 1.3 \times 10^{-4}$
$NO_2 + H_2$	Pt	ПИМ	{210}	515 К	$P_{NO_2} = 2 \times 10^{-5}$ , $P_{H_2} = 2 \times 10^{-5}$
$NO + H_2$	Pt	ПЭМ	{100} <sub>st</sub>	416 К	$P_{NO} = 1 \times 10^{-5}$ , $P_{H_2} = 1 \times 10^{-5}$
	Pt	ПИМ	{210} <sub>st</sub>	525 К	$P_{NO} = 2.5 \times 10^{-5}$ , $P_{H_2} = 3.9 \times 10^{-5}$
	Ir	ПЭМ	{510}	341 К	$P_{NO} = 1.3 \times 10^{-6}$ , $P_{H_2} = 4.6 \times 10^{-5}$
	Ir	ПИМ	{100}	349 К	$P_{NO} = 2.4 \times 10^{-6}$ , $P_{H_2} = 6.2 \times 10^{-5}$
	Rh	ПЭМ	{321}	430 К	$P_{NO} = 1.1 \times 10^{-7}$ , $P_{H_2} = 1.4 \times 10^{-6}$
	“twins” Rh tip	ПЭМ	(100) <sub>def</sub>	430 К	$P_{NO} = 1.1 \times 10^{-7}$ , $P_{H_2} = 1.3 \times 10^{-6}$
$NO + NH_3$	Rh	ПЭМ	{511}	594 К	$P_{NH_3} = 4 \times 10^{-7}$ , $P_{NO} = 1.7 \times 10^{-7}$

Окисление  $CO$ . В реакции  $CO+O_2$  образование подвижных волн наблюдали на Pt и Pd остриях при давлении реакционной среды  $\sim 10^{-3}$  тор в условиях *in situ* методом ПЭМ с разрешением  $\sim 20 \text{ \AA}$  [2]. Обнаружено, что грань Pt(100) в условиях автоколебаний обратимо переходит в разные состояния: низкоактивную (*hex*) и высокоактивную ( $1 \times 1$ ) поверхностные фазы. Низкая активность (*hex*)-фазы вызывается малой величиной



коэффициента прилипания  $S_{O_2}$ . Высокая активность (1×1)-фазы обусловлена как высокой величиной  $S_{O_2}$ , так и образованием новых активных форм кислорода  $O_{адс}$ , образующихся на дефектах грани (100) в ходе фазового перехода  $hex \rightarrow 1 \times 1$ .

Исследования на Pd-острие показали взаимосвязь автоколебаний с периодическим образованием и расходом *приповерхностного* кислорода  $O_{адс} \leftrightarrow O_{прип}$ , изменяющего каталитические свойства металла. Распространение волн происходит анизотропно: в направлении от грани (100) к грани (110). В условиях автоколебаний грани (100) всегда покрыты слоем  $CO_{адс}$ , а грани (110), (210), (310) - слоем  $O_{адс}$ . Смена покрытий протекает через образование волны, фронт которой характеризуется высокой концентрацией активных центров, что обуславливает быстрое протекание реакции между  $CO_{адс}$  и  $O_{адс}$  в узком фронте подвижной волны.

В настоящее время в литературе ведётся обширная дискуссия о возможности образования в реакции  $CO+O_2$  чрезвычайно активных т.н. «горячих» атомов кислорода, возникающих на поверхности Pt-металлов в момент диссоциации молекул  $O_{2адс}$  и, возможно, реагирующих с  $CO_{адс}$  при низких температурах  $\sim 150K$  с выделением  $CO_2$ . Согласно проведенным нами экспериментальным и теоретическим расчетам на гранях Pd(111), Pd(110), Pt(410) этот эффект может быть также обусловлен уменьшением величины  $E_{акт}$  реакции вследствие изменения типа координации и энергии связи атомов  $O_{адс}$  под воздействием слоя  $CO_{адс}$  [3].

Реакция  $NO+H_2$ . Образование волн в условиях автоколебаний скорости реакции  $NO+H_2$  *in situ* ( $P_i \sim 5 \times 10^{-5}$  мбар) было установлено на Pt, Ir, Rh- остриях методами ПЭМ и ПИМ. На Pt-остриях был обнаружен локальный характер автоколебаний электронного и ионного тока ( $NO^+$ ), сопровождаемый периодическим ( $\tau \approx 10$  с) появлением концентрических волн в области грани (100). На Ir- острие инициирующими подвижные волны являются грани (510); на Rh- острие зарождение регулярных волн происходит на гранях (321). Появление волн связывается с активированным характером диссоциативной адсорбции NO на Pt, Ir, Rh; сложным характером протекания реакции с образованием интермедиатов в виде N-, NH-,  $NH_2$ - частиц; автокаталитическим образованием свободных адсорбционных мест, активных в диссоциативной адсорбции оксида азота [2].

Заключение. Основной вывод работы состоит в том, что *самоорганизация* реакции через образование *подвижных волн* на активных поверхностях с пространственными размерами сотни ангстрем является фундаментальным свойством *автоколебательного*

## ОР-III-18

режима протекания реакций, понимая под самоорганизацией - самопроизвольное установление в неравновесных диссипативных средах устойчивых регулярных структур (химических волн). Для описания процессов самоорганизации были проведены теоретические расчёты с использованием статистических решеточных моделей [2,4]. Показано, что в реакции окисления СО на гранях Pd(110) и Pt(110) автоколебания скорости реакции сопровождаются зарождением и распространением химических волн; продемонстрирована возможность образования спиральных волн. Выявлена определяющая роль диффузии и размера решетки в самоорганизации автоколебаний.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32971 и NWO № 047-015-002.

### References:

- 1 V. Gorodetskii, J. Lauterbach, H.-H. Rotermund, J.H. Block, G. Ertl, *Nature* 370 (1994) 276.
- 2 V.V. Gorodetskii, V.I. Elokhin, J.W. Bakker, B.E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today* 105(2005) 183.
- 3 V.V. Gorodetskii, A.V. Matveev, E.A. Podgornov, F. Zaera, *Topics in Catalysis* 32 (2005) 17.
- 4 A.V. Matveev, E.I. Latkin, V.I. Elokhin, V.V. Gorodetskii, *Chem. Eng. J.* 107 (2005) 181.

**THE MECHANISM OF CATALYTIC METHANOL CONVERSION ON PALLADIUM. *IN SITU* STUDY BY XPS AND MASS SPECTROMETRY****Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: vvk@catalysis.ru

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА ПАЛЛАДИИ. *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РФЭС И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ****Каичев В.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: vvk@catalysis.ru

Изучению процессов адсорбции и каталитической конверсии метанола на поверхности палладия на протяжении последних нескольких десятков лет уделялось достаточно много внимания. В частности, проводились исследования адсорбции и дегидрирования метанола в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) на поверхности монокристаллов палладия, где было показано, что при низкой температуре метанол адсорбируется молекулярно, однако уже при комнатной температуре происходит быстрое разложение метанола с образованием СО и водорода. В присутствии кислорода в СВВ условиях на поверхности палладия наблюдается полное окисление метанола с образованием СО<sub>2</sub> и воды. В то же время результаты каталитических исследований свидетельствуют, что катализаторы на основе палладия проявляют высокую активность в реакциях гидрирования СО, дегидрирования метанола и парциального окисления метанола с образованием СО<sub>2</sub> и водорода. Как правило, при этом наблюдается дезактивация катализаторов вследствие образования углеродных отложений блокирующих поверхность палладия и препятствующих протеканию каталитических превращений.

Долгое время считалось, что основным маршрутом образования углерода является диссоциация молекул СО, участвующих в данных реакциях, протекающая с высокой скоростью на дефектных местах палладиевых частиц при повышенных давлениях. Данная гипотеза согласуется с результатами каталитических исследований, свидетельствующих, что на поверхности палладия в зависимости от реакционных условий с высокой селективностью может протекать гидрирование СО до СН<sub>3</sub>ОН, либо до СН<sub>4</sub>. Однако, в соответствии с результатами СВВ исследований, СО на поверхности

### ОР-III-19

палладия адсорбируется молекулярно. Адсорбция СО происходит в трехцентровые, мостиковые и терминальные позиции с образованием упорядоченных структур.

Данное противоречие является характерным примером так называемой «pressure gap problem». Действительно, большинство аналитических методов исследования поверхности могут функционировать лишь в условиях сверхвысокого вакуума, в то время как реальные каталитические процессы в промышленности протекают при давлении выше 1 атм. Результаты СВВ исследований не всегда можно перенести в область технического катализа, так как термодинамическая стабильность адсорбированных частиц существенно зависит от давления. Повышенное давление может приводить к равновесным покрытиям и структурам адсорбированных частиц на поверхности твердых тел не наблюдаемым в СВВ условиях. При повышенных давлениях возможно образование новых слабосвязанных частиц. Более того, химический состав приповерхностных слоев катализатора может существенно изменяться при переходе от вакуума к атмосферному давлению, а химические процессы, скорость которых пренебрежимо мала при низком давлении, могут быть значимы при повышенном давлении. Следовательно, для получения адекватной информации о механизмах каталитических реакций необходимо проводить исследования в режиме *in situ*, т.е., непосредственно в условиях протекания реакций.

В рамках данной работы было проведено *in situ* исследование адсорбции СО, гидрирования СО, дегидрирования и окисления метанола на поверхности монокристалла Pd(111) при повышенных давлениях вплоть до 1 мбар. Совместное использование методов РФЭС и генерации суммарной частоты позволило подтвердить, что и при повышенных давлениях СО адсорбируется на поверхности палладия молекулярно с образованием тех же самых упорядоченных структур, что и в условиях СВВ. Увеличение давления приводит лишь к росту поверхностной концентрации СО [1, 2]. На дефектной поверхности также не обнаружено следов диссоциации СО или образования новых слабосвязанных состояний [3,4]. В противоположность этому, характер адсорбции метанола на поверхности палладия существенно зависит от давления [2-5]. Одновременно с хорошо известным маршрутом дегидрирования метанола до СО и водорода, при повышенных давлениях наблюдается медленный процесс разложения метанола с разрывом С-О связи. Происходящее при этом образование углерода приводит к дезактивации поверхности. Данные углеродные отложения обладают высокой термической стабильностью и не удаляются с поверхности при нагреве в вакууме до температуры 600 К. В то же время уже при



**THE ADSORBED OXYGEN SPECIES ON THE POLYCRYSTALLINE GOLD SURFACE STUDIED BY XPS AND TDS**

**Stadnichenko A.I., Boronin A.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: boronin@catalysis.nsk.su

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РФЭС И ТДС АДсорбЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЗОЛОТА**

**Стадниченко А.И., Боронин А.И.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: boronin@catalysis.nsk.su

В последнее время к исследованию наноструктурированного золота привлечено большое внимание в связи с тем, что высокодисперсное золото, нанесенное на оксиды переходных металлов, обладает уникально высокой каталитической активностью в реакциях парциального и полного окисления при низких температурах [1-3]. Существование необычайно высокой каталитической активности наноразмерного золота, как полагают, связано с несколькими причинами, в том числе со снижением потенциального барьера адсорбции и специфичностью природы адсорбированного кислорода на поверхности золота [3]. Природа связи, структура и состояние адсорбированного кислорода на поверхности наноразмерного золота до сих пор не установлены, в первую очередь, из-за невозможности эффективного применения современных спектральных методов анализа поверхности, таких как РФЭС, УФЭС, ДМЭ, ЭОС и других, к исследованию кислородных форм на поверхности активного компонента высокодисперсных нанесенных катализаторов.

Для того чтобы детально исследовать природу связи кислорода на поверхности золота с применением спектральных методов, использована поликристаллическая поверхность золотой фольги. Для генерации адсорбированного кислорода на поверхности массивного золота нами применен комплекс методов эффективной активации непосредственно молекулярного кислорода  $O_2$ , а также использовано воздействие кислородсодержащих газов и реакционных смесей ( $NO_2$ ,  $NO+O_2$  и  $CO+O_2$ ) при повышенных давлениях 1-100 мбар.

Цель данной работы состояла в систематическом изучении физико-химических свойств и реакционной способности по отношению к  $CO$ ,  $H_2$  и этилену адсорбционных форм кислорода на поверхности золота с помощью фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термодесорбции (ТДС) и кинетических методов.

Эксперименты проведены на электронном спектрометре "VG ESCALAB" (Великобритания). Спектры термодесорбции регистрировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра, кинетические кривые титрования были получены в динамическом варианте применения фотоэлектронной спектроскопии.

При исследовании взаимодействия потока атомарного кислорода с поверхностью поликристаллической золотой фольги показано, что на поверхности массивного золота происходит образование адсорбированного кислорода при комнатной температуре. По мере увеличения времени воздействия обнаружено формирование адсорбированного кислорода в составе поверхностного двумерного оксида золота ( $E_{св}(Au4f) = 84,5$  эВ,  $E_{св}(O1s) = 529,4$  эВ), а после более длительной экспозиции показано начало формирования фазы трехмерного оксида золота  $Au_2O_3$  ( $E_{св}(Au4f) = 85,6$  эВ,  $E_{св}(O1s)=530,1$  эВ) (рис. 1).

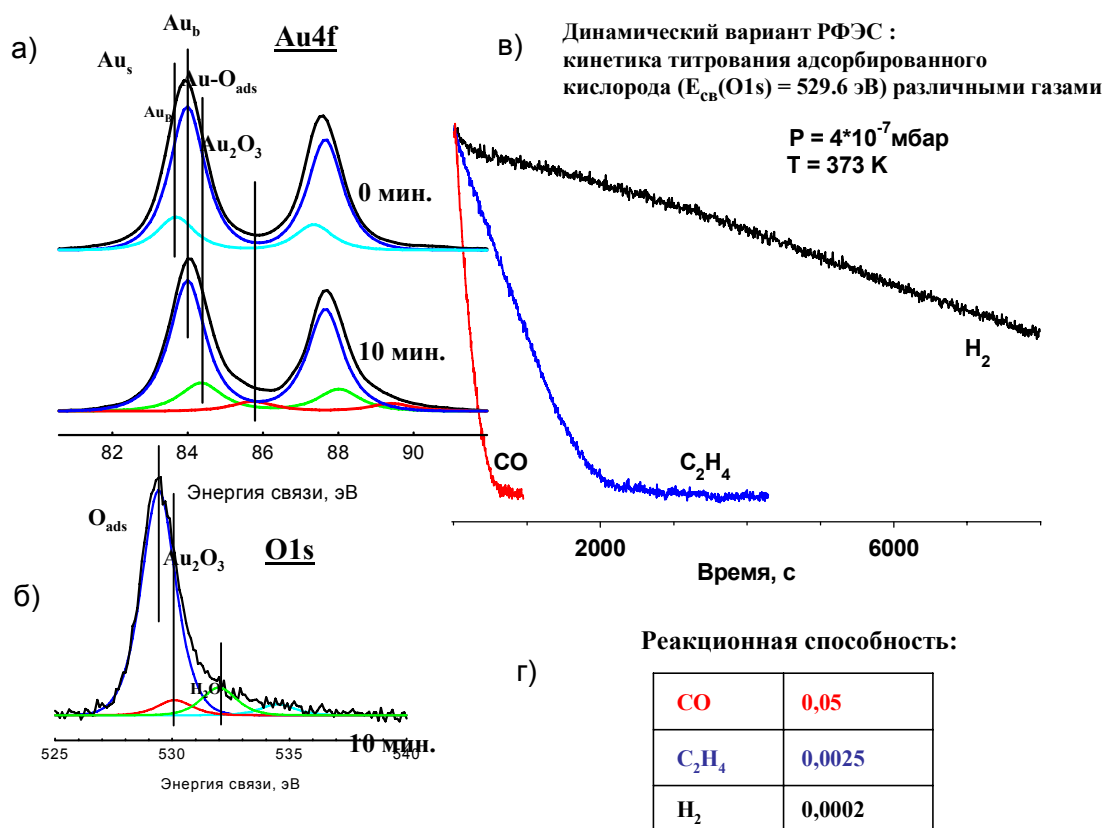


Рис. 1. Атомарный адсорбированный кислород на поверхности поликристаллического золота. а) и б) – рентгенофотоэлектронные спектры Au4f и O1s, соответственно, полученные после 10 минутного воздействия потоком атомарного кислорода при 300 К; в) кинетические кривые титрования адсорбированного кислорода окисью углерода, водородом и этиленом; г) рассчитанная по тангенсу угла наклона кривых титрования начальная эффективность реакций (количество прореагировавших молекул по отношению к числу ударивших за единицу времени).

## ОР-III-20

Воздействие на поверхность золота атомарного кислорода, полученного с помощью активированного микроволновым возбуждением  $O_2$ , приводит к интенсивному окислению золота и образованию трехмерной оксидной пленки  $Au_2O_3$  толщиной около  $50\text{\AA}$  ( $E_{св}(Au4f) = 85,5\text{ эВ}$ ,  $E_{св}(O1s) = 530,0\text{ эВ}$ ,  $T_{дес} = 550\text{ К}$ ). Рассчитанная энергия активации разложения оксида составила  $E_a = 100\text{ кДж/моль}$ . Показано образование как адсорбированного кислорода на поверхности оксидной пленки ( $E_{св}(O1s) = 528,9\text{ эВ}$ ), так и его локализация в интерфейсном слое оксид-металл ( $E_{св}(O1s) = 532,1\text{ эВ}$ ). При повышенных температурах образца воздействие активированного кислорода приводит к образованию растворенного в объеме золота кислорода ( $T_{дес} > 800\text{ К}$ ).

Показано, что газовая смесь  $NO+O_2$  и агрессивный газ  $NO_2$  приводят к наиболее мягкому воздействию на поверхность золота. Установлено, что воздействие  $NO_2$  приводит к образованию на поверхности  $Au$  адсорбированного кислорода ( $E_{св}(Au4f) = 84,5\text{ эВ}$ ,  $E_{св}(O1s) = 530,0\text{ эВ}$ ), десорбирующегося при  $T_{дес} = \sim 370\text{ К}$ . Эти данные позволяют сделать предположение о том, что структура этого типа адсорбированного кислорода является пероксидной.

Установлено, что полученный во всех формах атомарный кислород на поверхности золота обладает весьма высокой реакционной способностью в реакции окисления  $CO$  с эффективностью реакции  $\chi \approx 0,01$ . В работе проведено детальное исследование кинетики взаимодействия адсорбированного в виде двумерного оксида кислорода с  $CO$ , этиленом и водородом (рис. 1). Обнаружено, что реакционная способность атомарного кислорода чрезвычайно сильно зависит от природы окисляемого реагента. Так, эффективность реакции  $\chi$  по отношению к  $CO$  достигает величины  $0,05$ , в то время как  $\chi(H_2) = 0,0002$ , что меньше  $\chi(CO)$  в 250 раз. Эти данные являются весьма интересными с точки зрения установления механизма селективного окисления окиси углерода в избытке водорода. В работе обсуждаются возможные механизмы взаимодействия этих реагентов в реакции с адсорбированным атомарным кислородом.

Проведенные эксперименты с газовой смесью  $CO+O_2$  подтверждают возможность существования маршрута - одностадийного окисления  $CO$  на золоте с образованием адсорбированного кислорода по схеме  $CO+O_2 \rightarrow CO_2+O_{адс}$ , предложенного в литературе на основе квантово-химического подхода.

Работа поддержана грантом № 8250 Рособразования РФ ведомственной научной программы “Развитие научного потенциала высшей школы”.

### Литература:

- 1 М. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, Chem. Lett. **2**, 405 (1987).
- 2 М. Haruta, Catal. Today **36**, 153 (1997).
- 3 L. M. Molina and B. Hammer. Phys. Rev. B **69**, 155424 p.1-22 (2004).



**THE MECHANISM OF AMMONIA OXIDATION ON SINGLE CRYSTALS OF  
Pt-GROUP METALS**

**Matveev A.V., Weststrate C.J.<sup>1</sup>, Carabineiro S.A.C.<sup>1</sup>, Bakker J.W.<sup>1</sup>, Baraldi A.<sup>2</sup>,  
Gorodetskii V.V., Nieuwenhuys B.E.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Leiden Institute of Chemistry, Leiden, The Netherlands

<sup>2</sup>Universite degli studi di Trieste and Laboratorio TASC-INFM, Trieste, Italy

E-mail: matveev@catalysis.ru

Ammonia is a harmful byproduct of a number of catalytic reactions. It is produced in automotive catalytic converters, arising from the reduction of nitric oxide by hydrogen. It is present in tail gases of ammonia and nitric acid production plants, and of electricity plants, where NO<sub>x</sub> is reduced by ammonia. The important question is to understand how the selectivity depends on the nature and structure of the catalyst. Important questions are:

- (a) specific differences in behavior of different surfaces of different platinum group metals;
- (b) effect of oxygen on decomposition of ammonia;
- (c) effect of surface structure on decomposition and oxidation of ammonia;

The purpose of the present work is to study the adsorption and dissociation of ammonia on Pt(410), Pt(111), Rh(100) and Ru(0001) single crystal surfaces, and to examine the effect of preadsorbed oxygen (O<sub>ads</sub>). The mechanism of ammonia decomposition and oxidation was studied with TDS, TPR, HREELS, and XPS both at ultrahigh vacuum and ~10<sup>-7</sup> mbar conditions.

**Pt(111).** NH<sub>3</sub> adsorption on the clean Pt(111) surface at 300K-400K proceeds without dissociation. HREELS spectra show characteristic bands of molecular NH<sub>3ads</sub>. As the NH<sub>3</sub> pre-covered Pt(111) surface is exposed to 3 L O<sub>2</sub>, HNO<sub>ads</sub> species and atomic N<sub>ads</sub> are formed, which are important intermediate species for the low temperature oxidation of NH<sub>3</sub> on Pt surfaces. It has been found that HNO<sub>ads</sub> is highly active and produces H<sub>2</sub>O and N<sub>ads</sub>, via reaction with H<sub>ads</sub>.

**Pt(410).** NH<sub>3</sub> adsorption on the clean Pt(410) surface at 100 K proceeds without dissociation, like on Pt(111) and other Pt planes [1]. XPS experiments show NH<sub>3ads</sub> dissociation when O<sub>ads</sub> is present on the surface. The NH<sub>3ads</sub> oxydehydrogenation starts at 150 K. NO<sub>ads</sub> and NO (g) are also observed, but only during experiments in which an excess of O<sub>ads</sub> is available. NO<sub>ads</sub> desorbs/decomposes between 400 K and 500 K. The ammonia oxidation reaction shows selectivity towards N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O for low temperature, but the selectivity changes toward NO and H<sub>2</sub>O for higher temperatures. The exact temperature depends on the NH<sub>3</sub>:O<sub>2</sub> ratio. We were able to correlate surface coverage with the selectivity that is observed in the gas phase. Our results are compared to available literature data and to similar results that were obtained for Ir surfaces.

**Ru(0001).** NH<sub>3</sub> decomposition and oxidation have been studied in the temperature range between 150-1000 K. In contrast to Pt-surfaces, Ru(0001) is more efficient in decomposition

### OP-III-21

and selective oxidation of  $\text{NH}_3$  to  $\text{N}_2$ . There is practically neither  $\text{NO}$  nor  $\text{N}_2\text{O}$  formation.  $\text{N}_2$  is the main N-containing product. TPR and kinetic results show a large shift in the temperature at which the reaction starts (550-650 K) depending on the  $\text{O}_2/\text{NH}_3$  ratio. We suggest that the influence of oxygen is related to its effect on the  $\text{NH}_3$  decomposition.

**Rh(100).** It was very surprising to find decomposition of ammonia on Rh(100), as it was reported [2], that ammonia does not decompose over Rh(111). TD-spectra show the presence of  $\text{NH}_2$ -species on the surface. In coadsorption  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  experiments no significant shift of the desorption peak of nitrogen was observed as was found for ruthenium surface. We suppose, that unlike for ruthenium, all the oxygen consumed in reaction with hydrogen. And at higher temperatures  $\sim 700$  K only nitrogen atoms are present on the surface. Under oxidation conditions, nitrogen desorption is the limiting process. The main products are  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and a small amount of  $\text{NO}$ .  $\text{NO}$  forms only at high temperature. We suppose, that at temperatures lower than the desorption temperature of nitrogen, only nitrogen atoms are on the surface. When nitrogen begins to desorb, oxygen reacts with nitrogen, forming  $\text{NO}$ . At  $R > 1$  after nitrogen desorption only  $\text{NO}$ , water and no  $\text{N}_2$  or a significant amount of  $\text{N}_2\text{O}$  were observed. At  $R = 10$  a small shift of nitrogen desorption temperature was found, but not as large as for ruthenium.

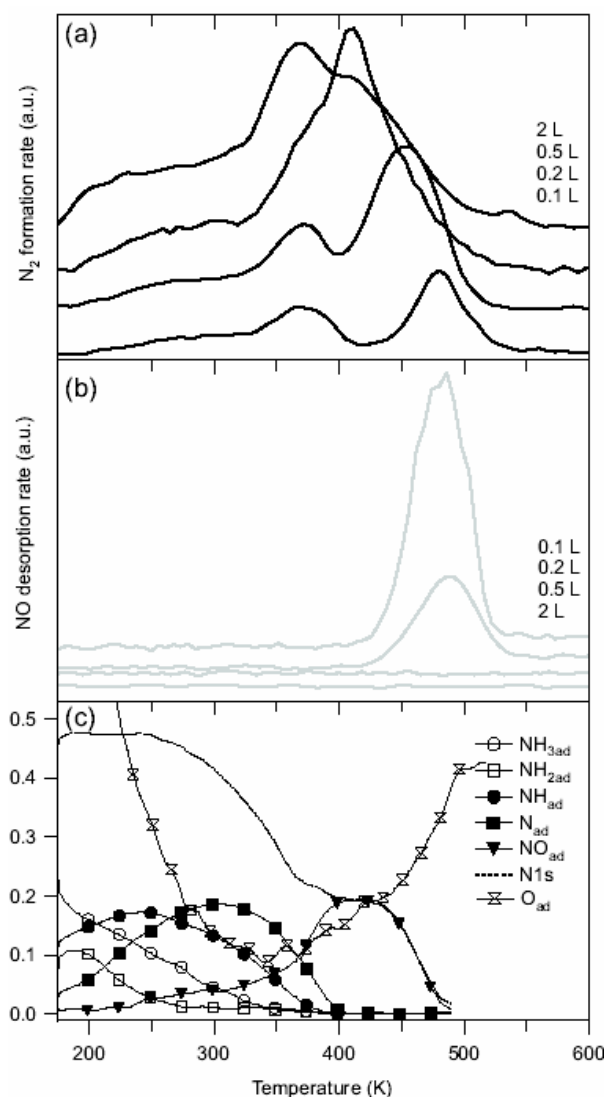


Fig. 1. (a)  $\text{N}_2$  formation during heating of an  $\text{O}_{\text{ads}}$  (10 L) saturated Pt(410) surface with different amounts of  $\text{NH}_3$ . (b)  $\text{NO}$  formation during heating of an  $\text{O}_{\text{ads}}$  saturated surface (10 L) with different amounts of  $\text{NH}_3$ . (c)  $\text{N1s}$  spectra obtained during heating of a coadsorbed  $\text{NH}_3_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{ads}}$  layer in the presence of  $5 \times 10^{-8}$  mbar  $\text{O}_2$ .

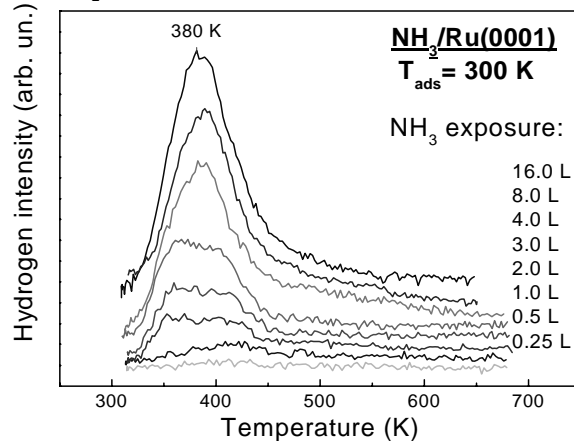


Fig. 2. TPR spectra of dissociative ammonia decomposition on Ru(0001).

**Conclusion.** The Pt(111) and Pt(410) surfaces show high activity in the  $\text{NH}_{\text{ads}}+\text{O}_{\text{ads}}$  reaction accompanied by  $\text{N}_2$  and  $\text{NO}$  evolution. Various kinds of intermediates  $\text{N}_{\text{ads}}$ ,  $\text{NH}_{\text{ads}}$ ,  $\text{NH}_{2\text{ads}}$ ,  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ,  $\text{HNO}_{\text{ads}}$  were observed in the course of reaction. High reactivity of clean Rh(100) surface in ammonia decomposition was found.  $\text{NH}_{2\text{ads}}$  is apparently the main reactive species in the  $\text{NH}_{\text{ads}}+\text{O}_{\text{ads}}$  reaction on Rh(100). The Ru(0001) surface appears a high selectivity to  $\text{N}_2$  production through complete ammonia dissociation.

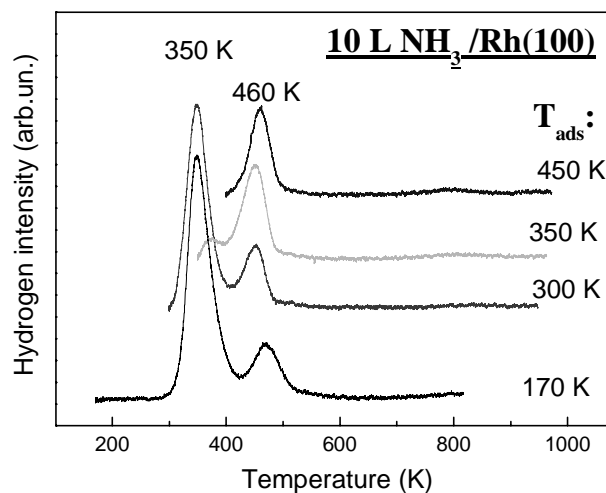


Fig. 3. TPR spectra of step-like ammonia dissociation on Rh(100).

This work was supported by the RFBR Grant # 05-03-32971, INTAS # 05-109-5039 and Russian Science Support Foundation.

#### References:

- 1 J. M. Gohdrone, C. W. Olsen, A. L. Backman, T. R. Gow, E. Yagasaki, R. I. Masel, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7 (1989) 1986
- 2 M. L. Wagner and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* 257 (1991) 113

**STM/XPS STUDY OF MODEL CATALYSTS Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PREPARED BY  
“WET CHEMISTRY” METHODS**

**Nartova A.V., Kvon R.I., Beck I.E., Loginov B.A.<sup>1</sup>, Bukhtiyarov V.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
<sup>1</sup>Moscow Institute of Electronic Technology, Zelenograd, Russia  
E-mail: nartova@catalysis.nsk.su

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ СТМ И РФЭС МОДЕЛЬНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДАМИ  
«ПРЕПАРАТИВНОЙ ХИМИИ»**

**Нартова А.В., Квон Р.И., Бекк И.Э., Логинов Б.А.<sup>1</sup>, Бухтияров В.И.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
<sup>1</sup>Московский государственный институт электронной техники, Зеленоград  
E-mail: nartova@catalysis.nsk.su

Special designed model Pt alumina supported catalysts were prepared starting from aqueous Pt(IV) nitrate solutions by “wet chemistry” methods and studied by STM (scanning tunneling microscopy) and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). The size distribution of Pt particles after reduction by hydrogen was found to depend on both the topography and the chemical composition of the support surface. The procedures of support modification by hydroxyls, stannic oxide, etc. are discussed.

Изучение природы каталитического действия, а также механизмов каталитических реакций требует привлечения все новых физико-химических методов исследования. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) – очень перспективный метод с точки зрения морфологических исследований различного характера. Однако метод требует наличия проводимости поверхности образцов, что существенно сужает диапазон возможных объектов исследования, в то время как для гетерогенного катализа особый интерес представляют пористые оксиды, являющиеся традиционными носителями металлических катализаторов в промышленности. Примером модели, пригодной для исследования методом СТМ, является система, в которой металлические частицы нанесены на поверхность специального модельного носителя – тонкой пленки оксида алюминия на поверхности поликристаллической фольги алюминийсодержащего сплава FeCrAl [1, 2]. От описанных в литературе аналогов [3, 4] такие системы отличает развитый рельеф, обеспечиваемый поликристаллическим характером подложки, а также высокая стабильность в условиях обработок на воздухе и в растворах. Подобные носители являются существенным шагом на пути приближения моделей к реальным катализаторам, несмотря на то, что исследование методом СТМ нанесенных систем на

их основе потребовало создания специальных методик проведения СТМ – измерений вследствие трудностей, связанных с идентификацией нанометровых частиц металла на фоне развитого рельефа [5]. Следующим этапом является развитие модельных нанесенных систем на основе предложенных носителей. В первую очередь, приближение методов нанесения активного компонента на поверхность носителей к практическим методам, а следовательно, модельных систем к реальным катализаторам.

Высокая стабильность разработанных носителей не только позволяет проводить СТМ–эксперименты на воздухе, но и наносить активный компонент методами «препаративной химии». В данной работе нанесение Pt на оксид алюминия осуществлялось из водного раствора нитрата платины (IV), стабилизированного  $\text{HNO}_3$  [6], методом адсорбции. Условия предварительной обработки и сушки были близки к используемым при нанесении активного компонента на пористые носители [7]. Восстановление проводилось в  $\text{H}_2$  ( $\sim 5 \times 10^4$  Па) при температурах  $T = 470 - 570\text{K}$ . Анализ спектров РФЭС восстановленных образцов позволяет предположить наличие бимодального распределения частиц Pt по размерам, а именно, существование очень мелких и очень крупных частиц платины. СТМ – исследование однозначно показывает наличие на поверхности носителя очень крупных образований с размерами до 55 нм. Кроме того, анализ данных СТМ указывает на существование сверхмелких частиц с размерами  $\sim 1$  нм. Формирование больших частиц является результатом накопления вещества предшественника в складках рельефа носителя на стадии нанесения. Мелкие частицы формируются на ровных и относительно гладких участках при сильном взаимодействии с поверхностью носителя. Изменение, по сравнению с нанесением в вакууме, характера взаимодействия предшественника, а затем и металла с поверхностью модельного носителя, вероятно, обусловлено тем, что в ходе приготовления происходит модификация последней за счет введения ОН - групп, о чем свидетельствует увеличение атомного отношения O/Al (от 1.5 для чистого носителя до 2.7). Наличием сильного взаимодействия с носителем можно объяснить наблюдаемое методами СТМ и РФЭС менее эффективное спекание активного компонента в ходе восстановительных прогревах по сравнению с низкой термической стабильностью систем, приготовленных термическим напылением Pt в вакууме. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что финальное распределение частиц по размерам определяется как химическим составом, так и морфологией поверхности модельных носителей.

## ОР-III-22

Разработанная методика позволяет не только наносить активный компонент из раствора предшественника, но и исследовать особенности модификации носителя. В частности, методом РФЭС было показано, что в результате обработки образца носителя водой не происходит достоверного увеличения атомного отношения O/Al, в то время, как выдерживание в кислой среде ( $\sim 10^{-6}$  М HNO<sub>3</sub>) приводит к заметному росту этого параметра (до O/Al  $\sim$  3.5). При этом на поверхности не было обнаружено азотсодержащих групп. Это позволяет предположить, что обработка в слабокислой среде приводит к формированию гидроксильного слоя на поверхности оксида алюминия. Постановочные эксперименты показывают, что аналогичная методика может быть использована для модифицирования поверхности наших модельных носителей введением допирующих добавок, например, диоксида олова, используемого для стабилизации активного компонента в реальных катализаторах [8].

Таким образом, предложенный подход является перспективным как с точки зрения исследования особенностей каталитического действия систем, так и с точки зрения применения для этих целей сканирующей туннельной микроскопии.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы фонду РФФИ (в рамках проекта 03-03-32297), фонду CRDF (в рамках проекта NO-008-X1) и фондам NWO – РФФИ 2002 (проект 047.015.003 / 03-03-89012), а также Федеральному агентству по науке и инновациям (Роснаука) за оборудование, поставленное по программе «Развитие приборной базы научных организаций» (решение № 09.255.02/053 от 29.09.04).

### Литература:

- [1] Nartova A.V., Kvon R.I.//Chemistry for Sustainable Development.-2003. -V. 11.-P. 209 - 214.
- [2] Нартова А.В., Квон Р.И.//Кинетика и Катализ. -2004. -Т. 45, № 5. -С. 771 - 775.
- [3] Baumer M., Freund H. – J.//Prog. Surf. Sci. -1999. -V. 61. -P. 127 - 198.
- [4] Franchy R.//Surf. Sci. Rep. -2000. -V. 38. -P. 195 - 294.
- [5] Нартова А.В., Квон Р.И., Вовк Е.И., Бухтияров В.И.//Известия РАН. Серия Физическая. -2005. -Т. 69, № 4. -С. 524 - 528.
- [6] Shibasaki Takuo. JP11092150. 1999-04-06. Application number JP19970254754 19970919.
- [7] Dou D., Liu D.-J., Williamson W. B., Kharas K. C., Robota H. J.//Appl. Catal. B: Environmental. -2001. -V. 30.-P.11-24.
- [8] Barias O.A., Holmen A., Blekkan E.A.//J. Catal. -1996. -V. 158. -P. 1-12.

**OXYGEN STORAGE CAPACITY OF  $Ce_xM_yO_2$  OXIDES STUDIED BY  
TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION METHOD AND IN THE CO  
OXIDATION REACTION**

**Porsin A.V., Denisov S.P., Danchenko N.M., Alikin E.A.<sup>1</sup>,  
Smirnov M.Yu.<sup>2</sup>, Rogov V.A.<sup>2</sup>, Bukhtiyarov V.I.<sup>2</sup>**

Ural Electrochemical Integrated Plant, Novouralsk, Russia

<sup>1</sup>Ural State Technical University, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: miv88@ueip.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ЕМКОСТИ ОКСИДОВ СОСТАВА  $Ce_xM_yO_2$   
МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО ПРОГРАММИРУЕМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
И В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

**Порсин А.В., Денисов С.П., Данченко Н.М., Аликин Е.А.<sup>1</sup>,  
Смирнов М.Ю.<sup>2</sup>, Рогов В.А.<sup>2</sup>, Бухтияров В.И.<sup>2</sup>**

ФГУП Уральский электрохимический комбинат, г. Новоуральск

<sup>1</sup>Уральский государственный технический университет, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: miv88@ueip.ru

Твердые растворы со структурой флюорита на основе оксида церия находят широкое применение в катализе благодаря способности накапливать или отдавать кислород в зависимости от состава газовой фазы. Катализаторы с церий содержащим компонентом используются в процессах окислительной дегидрогенизации углеводородов, селективного окисления углеводородов в синтез-газ, регенерации катализаторов крекинга. Широкое применение такие катализаторы получили для нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Изменяя природу и концентрацию катионов М в составе  $Ce_xM_yO_2$ , можно воздействовать как на кислородную емкость твердого раствора, так и на подвижность кислорода в решетке. В настоящей работе методом температурно программируемого восстановления (ТПВ) водородом проведено сравнительное исследование кислородной емкости и подвижности кислорода в образцах смешанных редкоземельных оксидов следующего состава:  $CeO_2$ ,  $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_2$ ,  $Ce_{0.65}Zr_{0.2}Pr_{0.15}O_2$  и  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ . Кислородная емкость этих же оксидов изучалась также *in situ* в реакции окисления СО, для чего образцы оксидов  $Ce_xM_yO_2$  смешивали с катализатором Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и наносили на кордиеритовый носитель сотовой структуры.

### ОР-III-23

Образцы редкоземельных оксидов были получены прямым осаждением из концентрированных растворов (250-300 г/л) соответствующих азотнокислых солей при добавлении к ним 15% раствора аммиака с расходом 1 мл/мин. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью методов БЭТ, РФА, ПЭМ и РФЭС (Таблица 1). Свежеприготовленные образцы имели схожую пористую текстуру и близкие значения удельной поверхности. По данным РФА все образцы являются однофазными твердыми растворами со структурой флюорита. Прокаливание образца  $\text{CeO}_2$  на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$  приводит к увеличению размеров кристаллитов, снижению удельной поверхности и объема пор, увеличению среднего диаметра пор. По данным РФЭС, церий в составе образцов находится преимущественно в состоянии окисления Ce(IV). Обнаружено значительное обогащение приповерхностной области кристаллитов неодимом (в образце  $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_2$ ) и цирконием (в образце  $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_2$ ).

Таблица 1.

Характеристика	$\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_2$ ( $1000^\circ\text{C}$ )	$\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_2$
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	71	11	100	107	88
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.163	0.067	0.113	0.120	0.086
Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.005	0.0008	0.00764	0.0104	0.0072
Средний диаметр пор, $\text{Å}$	92	180	45	45	39
Размер ОКР (по РФА), $\text{Å}$	280	450	75	75	60
М/Се на поверхности (по РФС), ат.	-	-	0.49 (Nd/Ce)	0.25 (Gd/Ce)	0.26 (Pr/Ce); 0.40 (Zr/Ce)

ТПВ спектры образцов получали в смеси 10% водорода в Ar при скорости потока 40 мл/мин и нагреве от 30 до  $900^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  (Таблица 2). В спектрах ТПВ представлены два пика в области 400 и  $600\text{-}800^\circ\text{C}$ , которые принято связывать с восстановлением оксидов с участием поверхностного и объемного кислорода, соответственно. Низкотемпературный пик отсутствует в спектрах образцов  $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ . Наилучшие результаты, как по количеству поглощенного водорода, так и по температуре восстановления, показал образец  $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_2$ . Введение в состав  $\text{CeO}_2$  неодима или гадолиния, напротив, уменьшало поглощение  $\text{H}_2$ , хотя  $T_{\text{max}}$  основного пика восстановления по отношению к  $\text{CeO}_2$  при этом снижалась. Интересно отметить, что прокаливание  $\text{CeO}_2$  не приводило к изменению параметров ТПВ, несмотря на существенные изменения текстурных характеристик.



Таблица 2

Образец	$T_{\max}$ , °C	Поглощение $H_2$ ммоль/г	$T_{\max}$ , °C	Поглощение $H_2$ ммоль/г	Общее поглощение $H_2$
$CeO_2$	392	0.071	810	0.871	0.952
$CeO_2$ (1000°C)	397	0.097	811	0.856	0.953
$Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_2$	-	-	694	0.749	0.749
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$	-	-	714	0.695	0.695
$Ce_{0.65}Zr_{0.2}Pr_{0.15}O_2$	406	0.160	581	1.020	1.180

Окисление CO на монолитных катализаторах  $Pt/Al_2O_3/Ce_xM_yO_2$  изучали в интервале температур 100-550°C в потоке газовой смеси, состоящей из  $O_2$ , CO,  $N_2$ , непрерывном измерении содержания CO и  $CO_2$  на выходе из реактора. В начале каждого эксперимента катализатор насыщали кислородом при постоянном расходе газовой смеси. После прекращения подачи кислорода в реактор концентрация CO на выходе из реактора увеличивалась до входной концентрации. В присутствии образцов, не обладающих кислородной емкостью, смена режима происходит практически мгновенно, в то время как скорость изменения выходной концентрации CO после отключения подачи кислорода в присутствии наших образцов зависела от количества кислорода, запасенного в катализаторе. Кислородную емкость вычисляли по стехиометрии вступившего в реакцию CO с кислородом, накопленным в исследуемом  $Pt/Al_2O_3/Ce_xM_yO_2$  катализаторе. После восстановления выходной концентрации CO поток кислорода может быть включен снова для повторного насыщения образца кислородом. Скорости расходования и восстановления подвижного кислорода в исследованных образцах оказались достаточно высокими, чтобы можно было совместить данную процедуру включения и выключения потока  $O_2$  с процедурой нагрева образца, причем обеспечить в этих экспериментах такую же скорость нагрева, что и в ТПВ экспериментах.

Измерения кислородной емкости в реакции окисления CO и ТПВ хорошо коррелируют друг с другом. В то же самое время, в отличие от ТПВ при окислении CO наблюдается низкотемпературная подвижность кислорода, соответствующая промотированию реакции окисления/восстановления оксида церия платиной, нанесенной на  $CeO_2$ . Обнаруженное различие в поведении запасенного кислорода обсуждается в терминах механизма реакции окисления CO в присутствии платинового катализатора.

**IN SITU GAS-PHASE X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF PARTIAL OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE OVER COPPER**

**Prosvirin I.P., Sergey E.F., Bukhtiyarov V.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: prosvirin@catalysis.nsk.su

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА МЕДИ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОЙ *IN SITU* РФЭС**

**Просвирин И.П., Сергей Е.Ф., Бухтияров В.И.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: prosvirin@catalysis.nsk.su

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) - информативный и часто используемый метод исследования поверхности гетерогенных катализаторов. Однако, вследствие того, что фотоэлектроны интенсивно рассеиваются в газовой фазе, стандартные спектрометры работают в условиях высокого вакуума ( $P < 10^{-6}$  мбар). Вместе с тем, исследования катализаторов в реакционных условиях должны проводиться в присутствии газовой фазы над образцом. Поскольку, средняя длина свободного пробега фотоэлектронов с кинетической энергией в несколько сотен электрон-вольт при давлении 1 мбар составляет лишь несколько миллиметров, то становится очевидным, что размеры пространства с повышенным давлением над образцом должны быть не более 2-3 миллиметров. Для реализации данного подхода, используются специализированные спектрометры, с газовой ячейкой и системой дифференциальной откачки. Один из подобных спектрометров, VG ESCALAB High Pressure, находится в Институте катализа СО РАН и после проведенной модернизации активно используется для *in situ* исследования механизмов каталитических реакций при давлении газа над образцом до 0.3 мбар [1,2].

При исследовании катализаторов методом РФЭС рентгеновские лучи, падающие на образец, облучают не только его поверхность, но и газовую фазу. Последнее обычно не принимается во внимание, если измерения проводятся в условиях высокого вакуума. Иная ситуация наблюдается при проведении *in situ* экспериментов. Так как плотность газа при давлении 1 мбар в  $10^6$  раз меньше, чем плотность твердого тела, а глубина анализа поверхности  $\sim 1-3$  нм, то объем газа с толщиной 1 мм (измеренной вдоль оптической оси электронных линз) будет давать сигнал от газовой фазы, соизмеримый

по своей интенсивности с сигналом от поверхности образца и также может быть легко зафиксирован методом РФЭС [1,2]. В большинстве случаев спектры РФЭС от газофазных молекул проявляются при бóльших значениях энергии связи ( $E_{св}$ ), чем спектры от поверхностных частиц, что позволяет непосредственно определить состав газовой фазы над образцом. В некоторых случаях, определение состава газовой фазы методом *in situ* РФЭС, имеет определенные преимущества перед масс-спектрометрией. Прежде всего, речь идет о трудностях количественного масс-спектрометрического анализа сложных реакционных смесей из-за вклада в одну и ту же массу ( $m/z$ ) различных осколков, образующихся в процессе фрагментации молекул газовой фазы при их ионизации электронным ударом. В случае РФЭС фрагментации молекул не происходит, что делает идентификацию спектров более однозначной. Измерение в одном спектре всех молекул, находящихся в газовой фазе над образцом, облегчает также и количественный анализ. Более того, при определенной конструкции газовой ячейки оказалось возможным улучшить качество спектров путем удаления образца из зоны анализа, но не из реакционной смеси. При этом из спектра устраняются не только сигналы от поверхностных частиц, но и фон рассеянных электронов. Пример такого способа измерения показан на рис. 1, где приведены спектры C1s и O1s, полученные в ходе типичного *in situ* эксперимента при увеличении температуры медной фольги, находящейся в контакте с реакционной смесью – метанол и кислород (1:1).

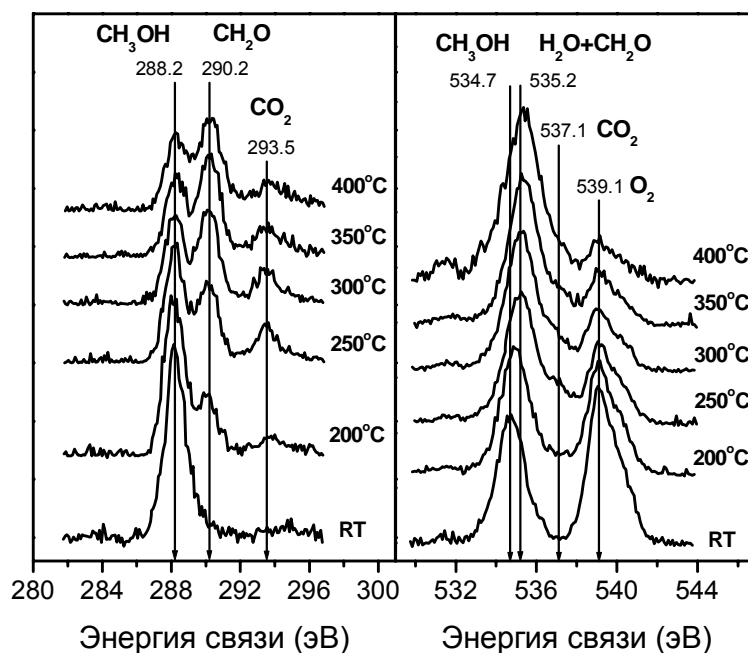


Рис.1. C1s (слева) и O1s (справа) спектры газовой фазы, измеренные в ходе протекания реакции окисления метанола на меди при различных температурах образца.

## ОР-III-24

Перед каталитическими экспериментами было проведено исследование индивидуальных газов: как реагентов – метанол и кислород, так и возможных продуктов каталитической реакции – формальдегид, моно- и диоксид углерода, вода. Запись фотоэлектронных спектров регионов C1s и O1s позволила не только получить набор данных, которые были затем использованы для идентификации продуктов реакции окисления метанола, но и количественно определить концентрации всех интересующих веществ, например, точное определение соотношений реагентов реакционной смеси (кислород и метанол).

Анализ спектров, представленных на рис.1, показывает, что при комнатной температуре в фотоэлектронных спектрах наблюдаются только пики, характерные для реагентов (кислород и метанол). С увеличением температуры образца наблюдается падение интенсивности пиков метанола и кислорода и появление пиков продуктов реакции (формальдегид, вода, CO<sub>2</sub>). Максимальный выход формальдегида - целевого продукта реакции селективного окисления, наблюдается в диапазоне температур 350-400°C. Последующее разложение газофазных фотоэлектронных спектров на отдельные компоненты, характерные для индивидуальных газов, позволило провести оценку конверсии метанола и селективности реакции по формальдегиду. Полученные в данной работе данные не только хорошо согласуются с результатами, полученными ранее методами *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии, но и значительно их дополняют, что позволяет говорить о перспективности данного подхода для изучения механизма каталитических реакций.

**Благодарность.** За финансирование данной работы авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований, грант № 04-03-32667.

Литература:

- 1 V.I. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, E.P. Tikhomirov, V.V. Kaichev, A.M. Sorokin and V.V. Evstigneev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 79 (2003) 181.
- 2 Просвирин И.П., Тихомиров Е.П., Сорокин А.М., Каичев В.В., Бухтияров В.И., *Кинетика и катализ*, 2003, т.44, н.5, с.662-668.

**EPR STUDY OF CARBON BLACK OXIDATION MECHANISM IN LOOSE AND TIGHT CONTACT WITH  $\text{Al}_2\text{O}_3$  AND  $\text{CeO}_2$  CATALYSTS****Saab E., Abi-Aad E., Bokova M.N., Zhilinskaya E.A., Aboukaïs A.**

Laboratoire de Catalyse et Environnement E.A. 2598, Université du Littoral - Côte d'Opale,  
MREI-1, 145, av. M. Schumann, 59140 Dunkerque, France  
E-mail: [abiaad@univ-littoral.fr](mailto:abiaad@univ-littoral.fr)

An effective way for soot removal from diesel exhausts consists in the use of ceramic traps suitable for collection and subsequent combustion of trapped carbon particulate at diesel exhaust temperatures. Catalysts can be used in a number of ways to accelerate the combustion of this accumulated soot. It can be added either through the fuel, in which case it is incorporated into the soot spherules as they form, or physically mixed in after collection of soot. The latter would correspond to the case of a soot filter whose surface is impregnated with catalyst via a wash coat.

The contact between soot and catalyst is a very important parameter in the catalytic oxidation of soot. Only limited information is available on the intimacy of the solid-solid contact between the catalyst (solid) and soot (solid) under real conditions. In literature various types of physical contact are used for catalytic soot oxidation. Laboratory preparation of soot-catalyst mixtures by milling yields "tight" contact whereas in a particulate filter the soot-catalyst contact will typically be loose. A mechanical mill is often chosen to establish close contact between soot and catalyst in order to define an intrinsic catalytic activity under optimal conditions. Simply mixing with a spatula gives information with practical relevance. It was found that the intensity of contact between soot and catalyst is one of the major parameters that determine the soot oxidation rate. It can be seen that in general the mixtures with 'loose contact' have a high combustion temperature, while samples prepared with 'tight contact' have lower combustion temperature. However, the information about physico-chemical manifestation of the contact is absent in the literature. As long as the degree of physical contact plays an important part in the combustion process, the nature of this contact should be analysed to understand the mechanism of the reaction. Synthetic soot (carbon black, Printex U, fullerenes...) can be used as a model compound for diesel soot during simulated laboratory oxidation experiments.

Several studies have shown that carbon black and its derivatives show that an EPR signal constituted by a single line at different widths depending on the carbon and on the experimental treatment. The EPR parameters of this signal are  $g = 2.002-2.005$  and the line-

### OP-III-25

width  $\Delta H = 7-100\text{G}$ . The paramagnetic centres originate by mobile unpaired electrons within the carbon structure or at the surface forming free radicals. It was indicated that the EPR line-width and the unpaired spin density may be related to the surface area, the molecular structure, the particle size and defect characteristics. The increase in line-width is attributed to the formation of carbon-oxygen complexes. Thus, EPR technique can serve as a method for carbon black investigation.

In the present work the EPR study is focused on the mixtures of carbon black with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  in loose and tight contact in order to provide the physico-chemical study of the contact, an important step in the reaction mechanism comprehension.

EPR analysis of initial carbon black shows a S1 signal attributed to intrinsic paramagnetic centres on CB. It is shown that, these paramagnetic species (S1 signal) correspond to weakly interacting Curie spins but they are movable and obviously interact with the paramagnetic oxygen molecules inducing EPR line-width broadening. For tight contact CB-catalyst mixtures a new paramagnetic species is observed (S2 signal) and can be considered as a fingerprint of the contact between the two solids. The appearance of the S2 signal indicates the formation of new paramagnetic species consistent with localised paramagnetic spins on the carbon particles and catalyst interface. These new species increase the reactivity of the tight contact  $\text{CB}+\text{CeO}_2$  mixtures in the catalytic reaction of CB combustion. This result proves that paramagnetic species responsible for S2 signal can participate, at very low temperature, in the mechanism of CB combustion.

**OSCILLATORY REACTIONS OF NO<sub>x</sub>, CO AND HC CONVERSION OVER Pt-Rh CATALYST IN THE PRESENCE OF LEAD OXIDES**

**Bol'shakov A.M., Gavrichev K.C., Danchenko N.M.<sup>1</sup>, Denisov S.P.<sup>1</sup>, Porsin A.V.<sup>1</sup>, Bol'shakova L.D.**

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
<sup>1</sup>Ural Electrochemical Plant, Novoural'sk, Russia  
E-mail: bolsh@igic.ras.ru

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ NO<sub>x</sub>, СО И НС В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ СВИНЦА НА Pt-Rh КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Большаков А.М., Гавричев К.С., Данченко Н.М.<sup>1</sup>, Денисов С.П.<sup>1</sup>, Порсин А.В.<sup>1</sup>, Большакова Л.Д.**

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
<sup>1</sup>Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск  
E-mail: bolsh@igic.ras.ru

Ранее нами было установлено, что термическое разложение впервые полученных двойных комплексов позволяет получить высокоактивные бинарные катализаторы TWC процессов [1]. Настоящая работа посвящена изучению взаимосвязи фазовой стабильности оксидов переменновалентных металлов (Co, Ce, Mn и Pb) с размером агрегируемых частиц в TWC процессах. Как известно, фазовая стабильность является важнейшим параметром для многих материалов, в том числе для многофункциональных катализаторов (three way catalysts – TWC). Взаимосвязь между размером области фазовой стабильности и морфологией наноматериала в настоящее время интенсивно изучается, однако раздел, посвященный изучению фазовых превращений, которые происходят при изменении валентности металла оксида, практически не исследован. Общеизвестная схема «состав-структура-дисперсность-свойство» предполагает неизменность фазового состава при изменении размера частицы. Новизна нашего подхода заключается в том, что в области наноразмеров возможно не только изменение структуры стабильной фазы, но и изменение фазового состава соединений переменновалентных металлов. Полученные результаты позволили уточнить области существования большой группы неорганических оксидных материалов, входящих в состав основной группы TWC катализаторов.

Описание поведения наночастицы, при изменении размера которой происходит изменение кристаллической структуры, в настоящее время удовлетворительно описывается «core/shell» моделью. Между тем может происходить изменение не только

## ОР-III-26

структуры, но и химического состава частиц. В частности, это явление может сопровождаться окислительно-восстановительными процессами, в результате которых из твердых наночастиц могут образовываться наночастицы нового состава и, для оксидных систем, газообразный кислород, обладающий высокой химической активностью. Ранее явление образования ион-радикального кислорода при разложении кислород-содержащих соединений было исследовано при изучении TWC процессов на платиновых металлах. В бинарных (например, Pd-Co) системах после каталитического разложения монооксида азота на атомах платиновых металлов происходит два процесса: рекомбинация атомов азота с десорбцией молекулы азота и миграция кислорода с атомов платиновых металлов на атомы неплатиновых металлов (например, Co), где происходит окисление монооксида углерода. В этом случае реализуется межфазная диффузия адсорбированных частиц – так называемый спилловер. Кроме того, появление слабосвязанного (активного) кислорода на другой фазе может привести к появлению сегрегативного взаимодействия катализатора с NO и CO. В случае реализации такого пути реакции возможна кислородная депассивация платинового металла с одновременным и значительным увеличением окислительной активности контакта. В условиях конверсии отработанных газов, образующихся при сгорании топлива, содержащего, в частности, свинец, на поверхности автомобильного катализатора происходит осаждение оксидов свинца (свинцовое отравление). Нами было установлено, что в процессе роста частиц оксида свинца ( $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$ ) их размер достигает предельного значения, выше которого более стабильным становится PbO. В результате происходит фазовое превращение с выделением кислорода и образованием наноразмерного PbO. Однако для малых размеров более стабильной являются фазы  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$ , поэтому на следующей стадии происходит окисление PbO с дальнейшей агрегацией. Описываемая реакция является колебательной. Известны колебательные химические реакции (например, реакция Белоусова-Жаботинского каталитического окисления малоновой кислоты в водном растворе). Такие реакции протекают вдали от равновесного состояния системы. В нашем случае происходит не чисто химическая, а колебательная фазовая химическая реакция с периодическим образованием активного кислорода, который также периодически улучшает окисление монооксида углерода и углеводородов на Pt-Rh катализаторе, «отравленном» свинцом.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 03-04-08117 и № 06-03-32549-а

Литература:

1. Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н., Макаров Н.А., Сергеева О.В. Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 6. в печати



**EFFECT OF THE Pd(110) SURFACE RECONSTRUCTION ON KINETICS OF CO OXIDATION BY OXYGEN****Salanov A.N., Titkov A.I., Bibin V.N.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: [salanov@catalysis.nsk.su](mailto:salanov@catalysis.nsk.su)**ВЛИЯНИЕ РЕКОНСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ Pd(110) НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО КИСЛОРОДОМ****Саланов А.Н., Титков А.И., Бибин В.Н.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: [salanov@catalysis.nsk.su](mailto:salanov@catalysis.nsk.su)

Палладий является одним из основных компонентов катализаторов для нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей [1], поскольку Pd активен, как в реакциях полного окисления углеводородов CO, H<sub>2</sub>, так и в реакции восстановления NO. Этим обусловлено повышенное внимание к изучению механизмов адсорбции CO, NO, O<sub>2</sub> и реакций окисления CO и восстановления NO на монокристаллах палладия. Известно, что хемосорбция CO и O<sub>2</sub> индуцирует реконструкцию поверхности Pd(110) типа (1x2) [2-6]. На реконструированной поверхности (1x2), состоящей из рядов атомов Pd, ориентированных в направлении [110], молекулы CO<sub>адс</sub> занимают мостиковые адсорбционные места, формируя (4x2) структуру [5-6], атомы кислорода адсорбируются на three-fold местах, образуя c(2x4) реконструктивную структуру [2-4]. Процессы формирования реконструктивных структур могут существенным образом влиять на протекание каталитической реакции на палладии. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния реконструкции поверхности Pd(110) на кинетику каталитической реакции окисления CO кислородом.

Было проведено экспериментальное и теоретическое исследование реакции окисления CO кислородом на Pd(110) в широком интервале давлений кислорода ( $6.7 \cdot 10^{-6}$  – 6.7 Па) и соотношении реагентов P<sub>O<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO</sub>=2.5-100 при температурах 350-500 К методами масс-спектрометрии, РФЭС, ДМЭ и математического моделирования. Было установлено, что при постепенном увеличении температуры образца в потоке CO+O<sub>2</sub> вначале наблюдается низкое значение скорости, затем она быстро растет и при определенной температуре (T<sub>макс</sub>) достигает максимального значения, далее скорость плавно уменьшается. При охлаждении образца наблюдается несовпадение зависимости

### ОР-III-27

скорости реакции по сравнению с полученной при нагревании образца, т.е. гистерезис. Для анализа полученных данных реакцию  $\text{CO} + \text{O}_2$  моделировали по модели Лэнгмюра Хиншельвуда (Л-Х), основанной на принципах идеального адсорбированного слоя и по модели, учитывающей реконструкцию поверхности Pd(110). Моделирование реакции по схеме Л-Х показывает, что при  $T \sim T_{\text{макс}}$  за быстрым увеличением скорости следует ее резкое падение, обусловленное полной заменой  $\text{CO}_{\text{адс}}$  на хемосорбированный кислород. Для исследования влияния реконструкции поверхности Pd(110) на каталитическую реакцию рассмотрели схему реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$ , которая включает стадии адсорбции-десорбции CO на “мостиковых” адсорбционных местах в “долинах” и на “гребнях” (1x2) поверхности, стадию диссоциативной хемосорбции кислорода на свободных адсорбционных местах на “гребнях” (1x2) поверхности и стадию взаимодействия  $\text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$ . Зависимости скорости реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  от температуры, полученные по модели Л-Х, существенно отличаются от экспериментальных, тогда как данные, полученные по модели с учетом реконструкции поверхности удовлетворительно согласуются с наблюдаемыми в эксперименте.

На основании анализа экспериментальных данных и результатов моделирования реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  была предложена следующая схема протекания реакции окисления CO кислородом на Pd(110). В потоке  $\text{CO} + \text{O}_2$ , при низких температурах (~350 K) CO адсорбируется значительно быстрее, в результате поверхность полностью покрывается  $\text{CO}_{\text{адс}}$ . Хемосорбированные молекулы  $\text{CO}_{\text{адс}}$  вызывают реконструкцию поверхностного слоя Pd(110), в результате которой формируется реконструктивная структура типа missing row (1x2), в которой плотные ряды атомов палладия, вытянутые в направлении [110], разделены одним отсутствующим рядом атомов палладия. На реконструированной поверхности (1x2) адсорбированные молекулы  $\text{CO}_{\text{адс}}$  могут занимать два различных типа two fold адсорбционных мест в “долинах” и на “гребнях” (1x2) поверхности. Молекулы CO, адсорбированные в “долинах”, прочнее связаны с поверхностью ( $E_d \sim 130$  кДж/моль), чем молекулы, адсорбированные на “гребнях” ( $E_d \sim 120$  кДж/моль). В потоке  $\text{CO} + \text{O}_2$ , по мере увеличения температуры менее прочно связанные с поверхностью молекулы  $\text{CO}_{\text{адс}}$  (на “гребнях” (1x2) структуры) начинают десорбироваться, в результате освобождаются адсорбционные места и молекулы  $\text{O}_2$  диссоциативно хемосорбируются на three fold адсорбционных местах на “гребнях” (1x2) структуры. Хемосорбированные атомы кислорода реагируют с оставшимися  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , вследствие этого наблюдается быстрое увеличение скорости реакции. По мере роста температуры, в результате десорбции  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и протекания реакции  $\text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$ ,

покрытие поверхности  $\text{CO}_{\text{адс}}$  уменьшается, а  $\text{O}_{\text{адс}}$  растет, вследствие чего при определенной температуре ( $T_{\text{макс}}$ ) скорость реакции достигает максимального значения. При дальнейшем увеличении температуры, более прочно связанные с поверхностью молекулы  $\text{CO}_{\text{адс}}$  (адсорбированные в “долинах” (1x2) структуры), начинают реагировать с  $\text{O}_{\text{адс}}$ , давая вклад в скорость реакции окисления CO. Кислород не адсорбируется на местах в “долинах” (1x2) структуры, поэтому по мере увеличения температуры CO адсорбируется в “долинах” и реагирует с  $\text{O}_{\text{адс}}$ , хемосорбированными на “гребнях” (1x2) структуры, давая основной вклад в образование  $\text{CO}_2$  при  $T \geq T_{\text{макс}}$ . При высоких температурах ( $\geq T_{\text{макс}}$ )  $\text{O}_{\text{адс}}$  внедряется в приповерхностные слои палладия и постепенно накапливается в объеме металла. При охлаждении образца при  $T \geq T_{\text{макс}}$  скорость адсорбции CO понижается из-за повышенного покрытия поверхности кислородом и высокой температуры образца, вследствие этого при этих температурах наблюдается пониженное значение скорости реакции по сравнению со значением для прямого хода. При низких температурах ( $\leq T_{\text{макс}}$ ) скорость адсорбции CO возрастает, внедренный кислород диффундирует к поверхности и реагирует с  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , в результате скорость обратного хода начинает превышать скорость прямого хода. Таким образом, процессы внедрения хемосорбированного кислорода в приповерхностные слои палладия и реконструкции поверхности Pd(110), индуцированные хемосорбцией CO и реакцией окисления CO определяют основные особенности в кинетике реакции окисления CO на Pd(110).

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 03-03-33177

#### Литература:

- 1 Nieuwenhuys B.E.// Adv. Catal. 44 (1999) 259.
- 2 R.A. Bennett, S. Poulston, I.Z. Jones, M. Bowker, Surf. Sci. 401 (1998) 72.
- 3 H. Tanaka, J. Yoshinobu and M. Kawai, Surf. Sci. 327 (1995) L505
- 4 H. Niehus and C. Achete, Surf. Sci. 369 (1996) 9.
- 5 R. Raval, S.Haq, M.A.Harrison, G.Blyholder, D.A.King, Chem.Phys.Lett., 167 (1990) 391.
- 6 M.G.Ramsey, F.P.Leisenberger, F.P.Netzer, A.J.Roberts, R.Raval, Surf.Sci., 385 (1997) 207.

**STUDIES OF THE MECHANISM OF THE NO+H<sub>2</sub> REACTION ON A Pt(100)-HEX SURFACE UNDER A NON-UNIFORM SPATIAL DISTRIBUTION OF THE REACTANTS OVER THE SURFACE**

**Smirnov M.Yu., Zemlianov D.Y.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
<sup>1</sup>Purdue University, Birck Nanotechnology Center, West Lafayette, USA  
E-mail: smirnov@catalysis.nsk.su

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ NO+H<sub>2</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ Pt(100)-HEX В УСЛОВИЯХ ПРОСТРАНСТВЕННО НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ**

**Смирнов М.Ю., Землянов Д.Ю.<sup>1</sup>**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
<sup>1</sup>Purdue University, Birck Nanotechnology Center, West Lafayette, USA  
E-mail: smirnov@catalysis.nsk.su

Протекание каталитических реакций в условиях неоднородного пространственного распределения адсорбированных частиц реагентов по поверхности катализатора часто приводит к кинетическим осцилляциям, распространению поверхностных химических волн [1]. Примером служит реакция NO с водородом на поверхности Pt(100), структура которой зависит от химического состава адсорбционного слоя.

На более устойчивой в чистом виде реконструированной гексагональной поверхности Pt(100)-hex окись азота адсорбируется с высокой скоростью, вызывая обратную реконструкцию гексагональной фазы поверхности в нереконструированную фазу 1×1 и формируя островки со структурой 1×1, насыщенные адсорбированными молекулами NO и окруженные свободной от адсорбата hex фазой [2]. При температурах  $\geq 300$  К водород хорошо адсорбируется на 1×1 поверхности и практически не адсорбируется на hex поверхности [3]. Ранее нами было установлено, что водород способен адсорбироваться в ограниченной области hex поверхности, окружающей островки NO<sub>ads</sub>/1×1 [4]. Реакция между NO<sub>ads</sub> и H<sub>ads</sub> в образованном таким образом адсорбционном слое не идет, но становится возможной после предварительной активации островков NO<sub>ads</sub>/1×1 путем нагрева в вакууме при температуре начала десорбции и диссоциации NO<sub>ads</sub> [5]. Титрование предварительно активированных островков NO<sub>ads</sub>/1×1 водородом происходит с образованием N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O уже при 300 К. Реакция имеет автокаталитический характер с характерным периодом индукции.

Цель настоящей работы состоит в исследовании механизма реакции неоднородного адсорбционного слоя, состоящего из островков  $\text{NO}_{\text{ads}}/1 \times 1$ , сформированного на реконструированной поверхности Pt(100)-hex, с водородом. Работа выполнялась на спектрометре VG ADES 400 с применением методов спектроскопии характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (СХЭЭВР) и температурно программированной реакции (ТПР).

Адсорбция NO при 300 К на реконструированной поверхности приводит к образованию двух молекулярных состояний, связанных, соответственно, с участками структуры  $1 \times 1$  ( $\text{NO}_{1 \times 1}$ ) и структурными дефектами ( $\text{NO}_{\text{def}}$ ). Нагрев островков  $\text{NO}_{\text{ads}}/1 \times 1$  в вакууме при 375 К вызывает десорбцию части молекул в основном из состояния  $\text{NO}_{\text{def}}$ . Активация при температуре 425 К приводит к полному исчезновению состояния  $\text{NO}_{\text{def}}$ , уменьшению покрытия по  $\text{NO}_{1 \times 1}$  и образованию  $\text{O}_{\text{ads}}$  за счет диссоциации NO.

Реакция водорода при 300 К с островками  $\text{NO}_{\text{ads}}/1 \times 1$ , активированными при 375 К, идет с последовательным удалением двух состояний  $\text{NO}_{\text{ads}}$ . Сначала в течение продолжительного времени, соответствующего периоду индукции, происходит исчезновение минорного состояния  $\text{NO}_{\text{def}}$ , после чего протекает быстрое взаимодействие с основным состоянием  $\text{NO}_{1 \times 1}$ .

В начале реакции водорода с островками, активированными при 425 К, наблюдается быстрое исчезновение  $\text{O}_{\text{ads}}$ , после чего в течение индукционного периода происходит накопление и далее расходование имидо частиц  $\text{NH}_{\text{ads}}$ . Из анализа спектральных характеристик  $\text{NH}_{\text{ads}}$  частиц установлено, что они локализованы на структурных дефектах. Образование  $\text{NH}_{\text{ads}}$  предположительно происходит в результате гидрирования атомов азота, стабилизированных на структурных дефектах после диссоциации молекул  $\text{NO}_{\text{def}}$ . По окончании индукционного периода, характеризуемого полным расходом имидо частиц, начинается этап быстрого взаимодействия водорода с  $\text{NO}_{1 \times 1}$ .

В обоих рассмотренных выше случаях начальный этап титрования островков  $\text{NO}_{\text{ads}}/1 \times 1$  водородом, связанный с периодом индукции, реакция локализуется в области структурных дефектов (в первом случае затрагивая молекулы  $\text{NO}_{\text{def}}$ , а во втором случае протекая через промежуточное образование имидо частиц). Для более точного определения мест на поверхности, на которых происходит инициирование реакции, в последовательности операций (i) адсорбции NO до субмонослойного покрытия, (ii) активации нагревом в вакууме при  $\sim 400$  К, (iii) адсорбции NO при 300 К до насыщения

## ОР-III-28

и (iv) повторной активации был получен адсорбционный слой, содержащий два сорта атомов кислорода  $O_{ads}$ , расположенных во внутренней части островков  $NO_{ads}/1 \times 1$  и на их границах. Было установлено, что водород сначала вступает в быструю реакцию с атомами кислорода на границе островков, после чего наступает индукционный период с промежуточным образованием имидо частиц, по окончании которого начинается быстрая реакция водорода с атомами кислорода и молекулами  $NO_{1 \times 1}$ , расположенными внутри островков.

Таким образом, в настоящей работе показано, что реакция между водородом и островками  $NO_{ads}/1 \times 1$ , сформированными на реконструированной поверхности Pt(100)-hex, протекает в два этапа. Начальный медленный этап, в результате которого постепенно освобождаются места на активных участках поверхности, осуществляется на границе островков. По прошествии некоторого индукционного периода наступает второй быстрый этап, который характеризуется ускоренным развитием реакции с распространением ее на всю активную часть поверхности, имеющую структуру  $1 \times 1$ . Было показано, что для ненасыщенных слоев  $NO_{ads}$ , сформированных на нереконструированной поверхности и характеризующихся равномерным распределением  $NO_{1 \times 1}$ , реакция протекает сразу на всей поверхности без периода индукции. Насыщенный слой  $NO_{ads}$  на Pt(100)- $1 \times 1$  приобретает способность реагировать с водородом только после предварительной активации для освобождения мест, необходимых для адсорбции водорода, но, тем не менее, также протекает на всей поверхности.

### Литература:

- [1] R. Imbihl, G. Ertl. *Chem. Rev.* 95 (1995) 697.
- [2] P. Gardner, M. Tüshaus, R. Martin, A.M. Bradshaw. *Surf. Sci.* 240 (1990) 112.
- [3] B. Klötzer, E. Bechtold. *Surf. Sci.* 295 (1993) 374.
- [4] E.I. Vovk, M.Yu. Smirnov, D. Zemlyanov. *Surf. Sci.* 453 (2000) 103.
- [5] D.Yu. Zemlyanov, M.Yu. Smirnov, V.V. Gorodetskii. *Catal. Lett.* 28 (1994) 153.

THE NATURE OF THE SYNERGY AND THE MECHANISM OF SELECTIVE NO<sub>x</sub> REDUCTION BY PROPANE OVER MECHANICAL MIXTURE OF OXIDE CATALYSTS

**Burdeynaya T.N., Matyshak V.A.<sup>1</sup>, Zakirova A.G., Tretyakov V.F., Lermontov A.C., Mastyunina T.N., Demichev T.A.**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

ПРИРОДА СИНЕРГИЗМА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO<sub>x</sub> ПРОПАНОМ НА МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Бурдейная Т.Н., Матышак В.А.<sup>1</sup>, Закирова А.Г., Третьяков В.Ф., Лермонтов А.С., Мастюнина Т.Н.<sup>1</sup>, Демичев Т.А.<sup>1</sup>**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

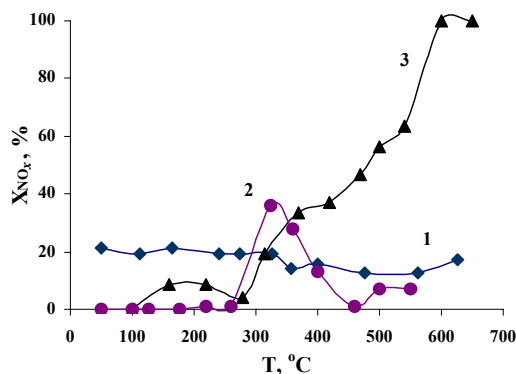
При изучении селективного каталитического восстановления NO<sub>x</sub> пропаном (СКВ NO<sub>x</sub>) на механической смеси промышленных оксидных катализаторов Ni-Cr и НТК-10-1 обнаружен эффект синергизма [1].

Целью данной работы являлось установление природы эффекта синергизма, наблюдаемого на механической смеси катализаторов НТК-10-1 и Ni-Cr-оксидного.

Одним из наиболее надежных и информативных подходов к установлению механизма гетерогенно-каталитической реакции является исследование промежуточных поверхностных соединений, их структуры, свойств и маршрутов превращений с применением спектрокинетического метода. Спектрокинетические измерения заключались в одновременном измерении активности катализатора и спектра поверхностных соединений. Проведение таких измерений в стационарном и нестационарном режимах позволяет определить скорость превращения поверхностного комплекса с помощью ИК-спектроскопии *in situ* и сравнить ее со скоростью реакции.

Температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub> в процессе СКВ NO<sub>x</sub> пропаном для индивидуальных катализаторов и их механической смеси приведены на рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub> на катализаторах: НТК-10-1 (1), Ni-Cr (2) и их механической смеси (3) (Состав газовой смеси 0.1%NO+0.5%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+2.5%O<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub>).



### ОР-III-29

При  $T < 400$  °С конверсия  $\text{NO}_x$  на механической смеси катализаторов не превышает активности катализатора НТК-10-1. При температурах выше 400 °С наблюдается явление синергизма (рис. 1), которое выражается в сверхаддитивном увеличении каталитической активности на механической смеси катализаторов по сравнению с суммой активностей индивидуальных катализаторов, входящих в их состав.

Для установления природы синергизма проведено детальное изучение механизма процесса СКВ  $\text{NO}_x$  пропаном на индивидуальных промышленных оксидных катализаторах: Ni-Cr, НТК-10-1 [2, 3].

Катализаторы НТК-10-1 и Ni-Cr-оксидный проявляют принципиальные различия по отношению к адсорбции NO. По данным ТПД и ИК-спектроскопии адсорбция NO на Ni-Cr-оксидном катализаторе наблюдается до 250 °С. На Cu-Zn-Al-оксидном катализаторе НТК-10-1 основной поверхностной формой NO является высокотемпературная, десорбирующаяся в области температур 300-500 °С.

На катализаторе НТК-10-1 адсорбция  $\text{C}_3\text{H}_8$  является активированной. Взаимодействие пропана с поверхностью Ni-Cr-оксидного катализатора при температурах реакции приводит к сильному ее восстановлению. Основной поверхностной формой активации пропана на обоих катализаторах является ацетатный комплекс. В качестве основного продукта окисления пропана на НТК-10-1 зафиксирован  $\text{CO}_2$ . В продуктах окисления  $\text{C}_3\text{H}_8$  на Ni-Cr-оксидном катализаторе обнаруживаются значительные количества  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  и некоторое количество CO при практически полном отсутствии продуктов мягкого окисления (акролеин, акриловая кислота), продуктов окислительного дегидрирования (пропилен) и крекинга ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ -углеводородов).

С учетом выявленных различий в механизме реакций, протекающих на индивидуальных составляющих механической смеси, сформулирована причина наблюдаемого явления синергизма. При высоких температурах на поверхности Ni-Cr-оксидного катализатора в результате окисления  $\text{C}_3\text{H}_8$  образуется  $\text{H}_2$ . Образующийся  $\text{H}_2$ , попадая через газовую фазу на НТК-10-1, с большей эффективностью, чем  $\text{C}_3\text{H}_8$ , восстанавливает высокотемпературную форму адсорбции NO. Другими словами, восстановление  $\text{NO}_x$  пропаном на НТК-10-1 происходит в присутствии  $\text{H}_2$ , что приводит к значительному ускорению процесса.



Для подтверждения этого предположения проведено исследование влияния  $H_2$  на каталитическую активность, свойства поверхностных соединений на катализаторе НТК-10-1.

Конверсия  $NO_x$  в присутствии  $H_2$  существенно выше, чем в его отсутствие. Причиной этого является значительное увеличение скорости взаимодействия нитратных и ацетатных поверхностных комплексов в условиях реакции. Кроме того, существенный вклад в суммарный процесс дает маршрут, по которому восстановление  $NO_x$  в присутствии  $H_2$  на катализаторе НТК-10-1 протекает по механизму, характерному для нанесенных металлов платиновой группы.

Анализ полученных данных показывает, что эффективно работающую механическую смесь катализаторов можно получить, если одна из ее составляющих обеспечивает эффективную активацию оксидов азота, а другая – углеводорода.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ. Проект № 02-03-33161.

Литература:

- 1 *Бурдейная Т.Н., Давыдова М.Н., Глебов Л.С. и др. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 6. С. 504.*
- 2 *Третьяков В.Ф., Матышак В.А., Бурдейная Т.Н., Загорчевная Ю.П. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 921.*
- 3 *Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Третьяков В.Ф. и др. // Кинетика и катализ. В печати.*

**ACTIVE PHASE TRANSFORMATION ON SURFACE OF SUPPORTED Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST DURING PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS**

**Maniecki T.P., Stadnichenko A.I.<sup>1</sup>, Maniukiewicz W., Bawolak K., Boronin A.I.<sup>1</sup>, Józwiak W.K.**

Politechnika Łódzka Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Łódź ul. Żwirki 36

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: tmanieck@mail.p.lodz.pl

**Annotation:**

This paper is focused on the physicochemical properties and catalytic activity of supported Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts partial oxidation of methane (POM). The experimental methods of catalyst characterization were: TPR<sub>H<sub>2</sub></sub>, BET(liquid N<sub>2</sub>), XRD, XPS. Measurements of catalytic activity in POM reaction were carried out under atmospheric pressure in temperature range 25-900°. The conventional wetness aqueous impregnation method has been applied for the preparation of bimetallic Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Formation of Ni - Au alloy during high temperature POM reaction was experimentally proved. Reduction of Ni - Au catalyst is prerequisite condition to catalyze POM reaction. Gold addition to nickel/alumina improves catalyst stability and activity in POM reaction.

During last years gold was extensively used for low temperature, CO and HC deep oxidation processes. However there is no literature data referring to an application of gold in high temperature reactions such as partial oxidation of methane (POM). This paper is focused upon the active phase transformations, which occur on surface of Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during POM process. Gold addition increases the activity and stability of supported Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Such behavior can be referred to alloy formation between nickel and gold on alumina surface. In literature there is no data relevant to nickel - gold alloy formation.

**Catalyst preparation**

The conventional wetness aqueous impregnation method has been applied for the preparation of Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. As a support a commercial alumina FLUKA 507C was used ( $S_{\text{BET}}=138 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Two metal component catalysts containing 8%Ni - 2%Au and mono metallic 10%Ni and 10%Au were prepared by co-impregnation method in an aqueous solutions of starting compounds Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and HAuCl<sub>4</sub>. After drying catalysts were calcined 4h in air at 400°C. For XRD studies a reference material consisting of mixture of NiO and Au with the mutual weight ratio of Ni/Au = 4:1 was used.

**Methods of characterization**

Temperature programmed reduction TPR<sub>H<sub>2</sub></sub> in 5% H<sub>2</sub> – 95% Ar mixture was carried out in automatic TPO-TPR system AMI-1 Altamira Instruments in temperature range 25 - 900°C with the linear heating rate 10°C/min. The sample mass was about 0,1g. Specific surface area and pore volume distribution was measured with automatic sorptometer Carlo-Erba Italy. Phase composition was studied by time-resolved in situ high temperature wide-angle X-ray diffraction. Data were collected using a PANalytical X'Pert MPD diffractometer equipped

with an Anton Paar XRK900 reactor chamber. The samples were heated at a nominal rate of 1°C/min, starting from 25°C and ending at 880°C in hydroden mixture: 5% H<sub>2</sub>-95% Ar and reactant mixture 1,67% O<sub>2</sub> - 3, 33% CH<sub>4</sub> - 95% Ar. The activity tests were carried out in the same reactants stream (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1) in temperature range 25 - 900°C with chromatographic analysis. The XPS were recorded using a ES-300 Kratos Analytical electron spectrometer. XP spectra were taken with MgK<sub>α</sub> radiation (hν = 1253,6 eV), with analyzer pass energy 25eV. Spectra were calibrated against E<sub>b</sub>(Au4f<sub>7/2</sub>)= 84,0 eV.

### Result and discussion

Results of surface area measurements for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after their calcination (4 h in air at 400 and 900°C) are presented in Table 1. Depending on treatment temperature the specific surface area of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decreases from 130 to 80 m<sup>2</sup>/g and for supported catalysts from 120 to 60 m<sup>2</sup>/g.

Table 1 Influence of calcination temperature (4h in air) on specific surface area of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and 8%Ni-2%Au/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

Calcination temperature [C°]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8%Ni-2%Au/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
400	130	110	112
900	80	70	68

TPRH<sub>2</sub> profiles for 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 8%Ni-2%Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after their calcination 4h in air at 400°C and reoxidation at 600°C (after TPR run up to 900°C) are presented as in Figure 1, respectively. TPR profiles differ considerably. Reduction of mono-metallic nickel oxide phase supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface occur in temperature range 200 - 600°C whereas after catalyst reoxidation reduction effects are observed only above 800°C. Gold addition does not change considerably TPR profile for bimetallic Ni-Au catalyst thus, preventing nickel aluminate formation. Results of “in situ” XRD measurements representing temperature programmed reduction behavior of NiO-Au mixture is illustrated in Figure 2 A. One can see that reduction of NiO starts at about 200°C and is accomplished bellow 300°C. Above 500°C, the characteristic gradual shift of XRD lines is observed. Above 850°C only XRD lines assigned to alloy of Ni-Au phase are visible. In Figure 2 B there are shown the XRD patterns after: reduction of NiO-Au mixture in the conditions of POM reaction and its reduction in 5% H<sub>2</sub> – 95% Ar atmosphere, and finally, for working 8% Ni-2% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the conditions of POM reaction. One can conclude that bimetallic Ni - Au alloy formation takes place in the conditions of both, POM reaction and hydrogen reduction at 880°C. XPS spectra for 8% Ni-2% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst are presented in Figure 3 and they were taken after: reduction at 500°C, calcination at 400°C and finally, after POM reaction at 850°C. One can see that for all samples metallic nickel, metallic gold and nickel oxides are present on catalyst surface. Complex structure of XPS patterns seems to indicate that nickel as well as gold can appear in different forms. On the other hand the existence of Ni-Au alloy can be inferred. Catalyst activity tests indicate that gold addition considerably lowers the ignition temperature of POM reaction from 850 to 750°C. In the temperature range 400 - 700°C the total oxidation of methane dominates whereas for Ni

**OP-III-30**

– Au, above 650° and for Ni catalysts, above 750°C the partial oxidation to syngas predominates. Above 800°C, methane conversion degree close to 100% is observed. Gold addition considerably increases the activity of bimetallic catalyst 8% Ni - 2% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in POM reaction.

**Conclusions**

- Formation of Ni - Au alloy during high temperature POM reaction was proved.
- Reduction of Ni - Au catalyst is prerequisite condition to catalyze POM reaction.
- Gold addition to nickel/alumina improves catalyst stability and activity in POM reaction.
- Gold addition does not influence considerably TPR profile for nickel catalyst.

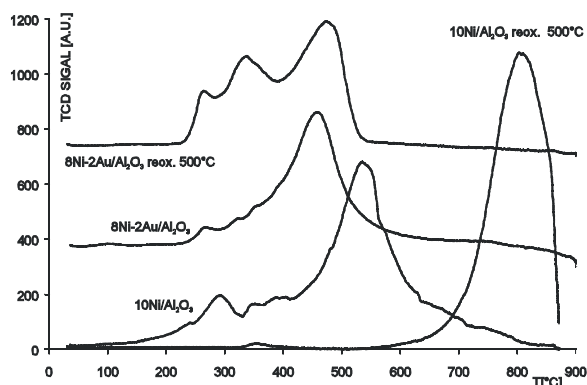


Figure 1 TPR profiles for Ni and Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

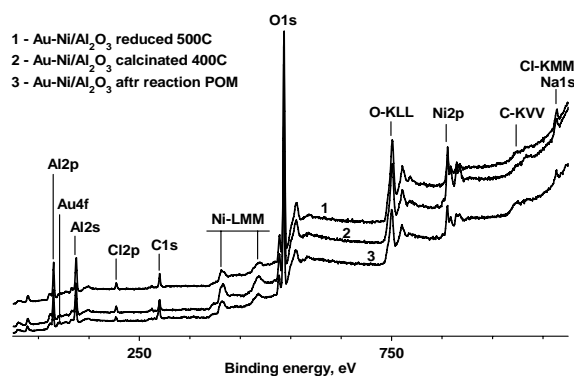


Figure 3 XPS survey spectra for Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

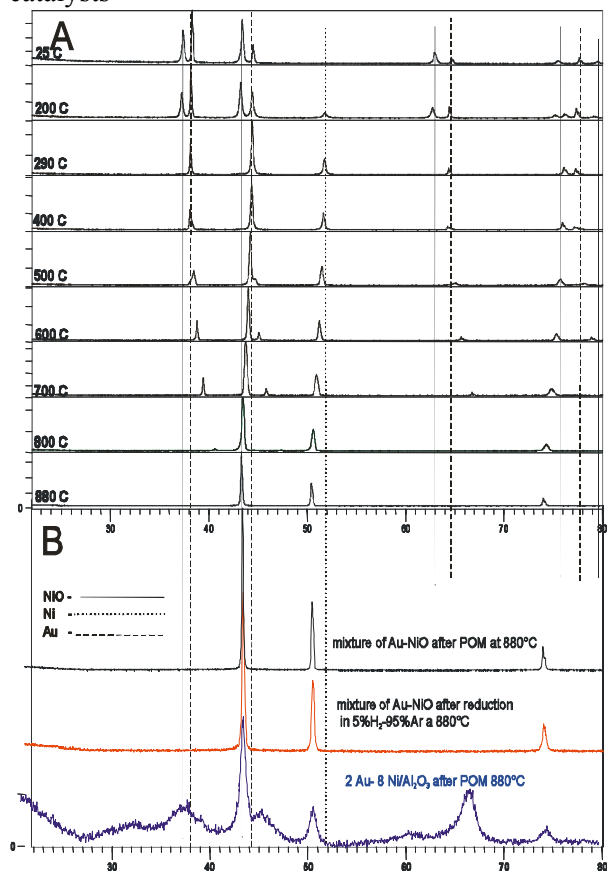


Figure 2 XRD patterns for Ni-Au systems

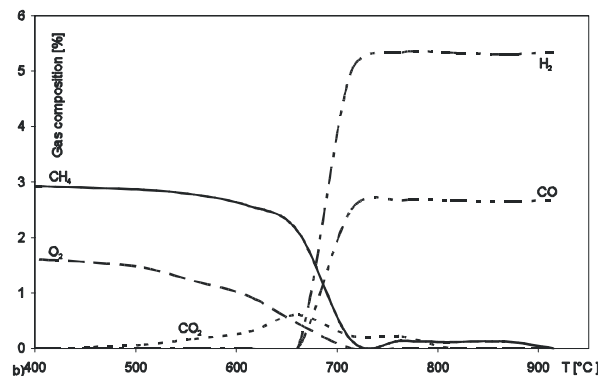
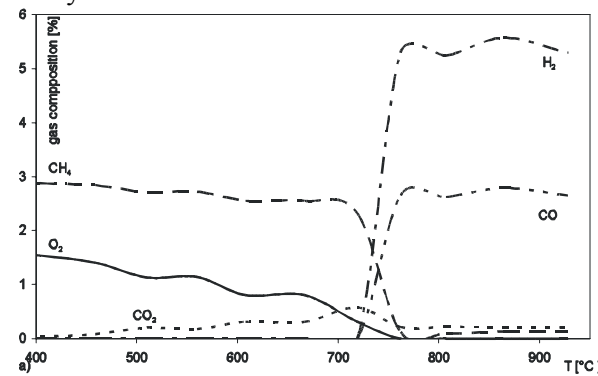


Figure 4 Catalytic activity tests for 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2%Au-8%Ni/Al<sub>2</sub>O catalysts

*Acknowledgements: The financial support of this work by the Polish Scientific Research Council supports (Grant No. 1357/T09/2005/29) is gratefully acknowledged.*

**STUDY OF THE MECHANISM OF SELECTIVE CATALYTIC NO REDUCTION  
WITH METHANE OVER Co-ZSM-5 AND FIBERGLASS BASED CATALYSTS**

**Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Goncharov V.B., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S.,  
Mirodatos C.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
<sup>1</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne Cedex, France  
E-mail: sadovsk@catalysis.nsk.su

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА МЕТАНОМ НА Co-ZSM-5 И  
СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Садовская Е.М., Сукнёв А.П., Гончаров В.Б., Паукштис Е.А., Бальжинимаев Б.С.,  
Миродатос К.<sup>1</sup>**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
<sup>1</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne Cedex, France  
E-mail: sadovsk@catalysis.nsk.su

Селективное каталитическое восстановление оксидов азота углеводородами в избытке кислорода (СКВ) является одним из наиболее эффективных способов удаления оксидов азота из отходящих газов. Обычно используются нанесенные катализаторы на основе алюмосиликатов (блочные катализаторы, цеолиты). Недавно получены многообещающие данные на новых катализаторах на основе стекловолокнистых материалов, алюмосиликатной природы. В данной работе представлены результаты исследования механизма и кинетики реакции СКВ на Co-ZSM-5 (1.8об.%Co, Si/Al=18) и Pt-содержащих стекловолокнистых катализаторах (0.05%Pt, Si/Al=84, а также 0.01%Pt, Si/Al=35), полученных изотопно-динамическим методом (SSITKA) в сочетании с ИК-спектроскопией диффузного отражения и ТПР.

Основная идея изотопно-динамического метода заключается в следующем: в стационарных условиях протекания реакции меняется изотопный состав исходной смеси (химический состав остается неизменным) и регистрируется изменение концентрации всех изотопных молекул на выходе из реактора. Анализ динамики переноса изотопной метки из реагента в продукты реакции дает возможность выявить последовательность стадий поверхностных реакций, оценить концентрации промежуточных веществ и скорости их превращений.

Исследование изотопного переноса в реакции СКВ на Co-ZSM-5 при замене  $^{12}\text{CH}_4$  на  $^{13}\text{CH}_4$ , а также  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  на  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  в смеси  $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{He}$  показало: перенос метки  $^{13}\text{C}$  из  $\text{CH}_4$  в  $\text{CO}_2$ , как и перенос  $^{15}\text{N}$  из  $\text{NO}$  в  $\text{N}_2$  осуществляется по двум параллельным маршрутам [1,2]. Исходя из этого, был предложен двухмаршрутный механизм реакции

## ОР-III-31

с участием различных форм адсорбированных оксидов азота ( $\text{NO}_\gamma$ ). Определены скорости этих маршрутов, а также концентрации ключевых промежуточных веществ, при различных составах реакционной смеси и температурах. В результате получены оценки констант скоростей стадий реакции по каждому из маршрутов. Из сопоставления скоростей образования  $\text{NO}_\gamma$ , измеренных изотопно-динамическим методом и, независимо, методом ИКС *in situ* спектроскопии диффузного отражения, следует, что один из маршрутов реализуется с участием  $\text{CoO}_x$  кластеров через образование нитрат-нитритных комплексов, а второй, более быстрый, с участием частиц  $\text{NO}_2^{\delta+}$ , образующихся на границе  $\text{CoO}_x$  и сильных Бренстедовских центров цеолита. Последнее подтверждается четкой корреляцией между концентрацией  $\text{NO}_2^{\delta+}$  и наблюдаемой скоростью кислородного обмена  $\text{NO}$  с  $\text{OH}$  группами цеолита. Было показано, что число оборотов реакции на парных центрах  $\text{Co-OH}$  более чем на порядок превышает число оборотов на центрах  $\text{CoO}_x$ .

Активными центрами в реакции СКВ на стекловолоконистых катализаторах являются высоко-дисперсные частицы платины, локализованные в объеме стекломатрицы на глубине до  $100\text{\AA}$ . Однако концентрация этих центров, а, следовательно, и концентрация  $\text{NO}_\gamma$ , очень мала, что существенно ограничивает возможности изотопно-динамического метода в плане установления схемы механизма реакции. В данном случае наиболее информативным оказалось изучение динамики переноса  $^{18}\text{O}$  при замене  $\text{N}^{16}\text{O}$  на  $\text{N}^{18}\text{O}$  в смесях  $\text{NO}(\text{+H}_2\text{O})\text{+He}$  и  $\text{NO+O}_2(\text{+H}_2\text{O})\text{+He}$ . Было обнаружено, что в присутствии паров воды резко увеличивается скорость кислородного обмена между  $\text{NO}_\gamma$  и стекломатрицей, при этом часть  $^{18}\text{O}$  переходит в воду. Ключевой стадией в механизме этого обмена является стадия взаимодействия  $\text{Pt-NO}_\gamma$  с сильным кислотным центром с образованием протонированного комплекса  $\text{Pt-NO}_\gamma\text{H}$  [3]. Рассчитаны скорости образования этих комплексов при различных температурах. Сопоставление с данными ТПР указывает на явную корреляцию между скоростью образования  $\text{Pt-NO}_\gamma\text{H}$  и степенью превращения  $\text{NO}$ . Исходя из этого, можно сделать вывод, что реакция СКВ протекает через протонированные формы  $\text{NO}_\gamma$ , образующиеся на платине с участием Бренстедовских кислотных центров. Это также подтверждается данными ИКС, согласно которым именно молекулы  $\text{HNO}_3$ , локализованные в объеме стекломатрицы, окисляют углеводороды с образованием молекулярного азота, воды и углекислого газа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-32480).

### Литература:

- 1 Sadvskaya E.M., Suknev A.P., et al // J. Catal. 225 (2004) 179-189.
- 2 Е.М. Садовская, А.П. Сукнёв, et al // Кинетика и катализ. т.45, №3 (2004) 463-472.
- 3 Е.М. Садовская, А.П. Сукнёв, et al // Кинетика и катализ (в печати)

**ORGANISED CATALYTIC LAYERS: MICRO-KINETIC AND MASS-TRANSFER BASED APPROACH TO EFFICIENT CONVERSION OF LIGHT ALKANES****Sinev M.Yu.**

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

E-mail: sinev@center.chph.ras.ru

The increasing efficiency of chemical transformations is an ultimate goal of applied catalytic investigations. Developments in heterogeneous catalysis present numerous examples on the interplay between the practical industrial needs and the advances in studies of mechanisms of catalytic reactions. For instance, nowadays an interest to light alkanes as initial compounds for many industrial processes is increasing along with petroleum price. Unfortunately, up to now the developments in both basic understanding of catalytic chemistry of light alkanes and their utilization in chemical industry are not satisfying. As a result, peculiar features of alkane chemistry and reactivity became the focus. In particular, a revival of a considerable interest in the so-called heterogeneous-homogeneous processes and heterogeneous reactions of free radical has appeared.

Although the idea of heterogeneous-homogeneous processes implied that such processes include steps localized both in a gas phase and on any surface (reactor walls, “inert” reactor packing materials, and active catalysts), their contribution was considered marginal in most catalytic transformations of hydrocarbons. However, in the early 1980s, the oxidative coupling of methane (OCM) was discovered, and it was shown that the first OCM product, ethane, forms via the recombination of free methyl radicals, which escape into the gas upon methane molecule interaction with surface active sites. In other words, the formation of free radicals and their further transformations is the major and essential reaction pathway, which determines the main features of the overall process and product distributions. In particular, it was demonstrated that reactions of free radicals cause certain limitations in product selectivity and yield. In this paper some regularities of elementary reactions and transfer of free radicals in the catalyst layer are re-examined. This analysis demonstrates that the efficiency of the overall process can be substantially increased by a proper organization of the catalyst layer.

The main problem in transformation of light alkanes into more valuable products consists in a much lower reactivity of initial molecules as compared with desired products. The approach that that is suggested implies the creation of the spatially distributed catalytic system (SDCS), in which several zones of different reactivity are combined. In the simplest case, such system can consist of two zones:

### OP-III-32

- high-activity zone - in which alkane molecules are activated with a formation of free alkyl radicals;
- high-selectivity zone - in which highly reactive radicals undergo selective transformation into desired product(s).

A proper design of SDCS includes a selection of efficient catalysts for each zone and a spatial organization of components, which provides with a fast transfer of reactive free-radical intermediates from one zone to another. The latter means that the probability of any secondary by-processes of free radical transformation should be diminished. This requires a careful selection of solid components of catalytic system (including reactor material, "inert" supports and packing), as well as a detailed analysis of gas-phase radical transformations.

The directions and kinetics of gas-phase radical processes are analyzed by using a propane conversion as an example. In this case, reactive n- and/or iso-propyl radicals can form both in the gas phase and in heterogeneous processes. In order to achieve the highest possible efficiency of the overall process, the time of radical transfer from the zone of their formation to the zone of their controlled transformation into desired products must be shorter than characteristic time of the fastest reaction of radicals (lifetime) in the gas phase.

The lifetimes using the available kinetic data for gas-phase reactions of n- and iso-propyl radicals at temperatures up to 1000 K are analyzed. Both mono-molecular (H-atom elimination and cracking) and bi-molecular reactions (recombination, disproportionation, oxidation, etc.) are taken into consideration. Corresponding lifetimes can be calculated as follows:

$$\tau_1 = k_1^{-1}$$

and

$$\tau_2 = (k_2 C)^{-1}$$

where  $\tau_1$  and  $\tau_2$  - characteristic times for mono- and bi-molecular reaction respectively;

$k_1$  and  $k_2$  - corresponding rate constants;

C - concentration of molecule-partner (in bi-molecular reaction).

The comparison of calculated  $\tau_1$  and  $\tau_2$  values with characteristic times for heterogeneous transformations and mass-transfer (inter- and intra-particle) can lead to conclusions on possible contribution of different elementary reactions to the overall process. For instance, characteristic time for inter-particle diffusion  $\tau_D$  can be estimated as

$$\tau_D = \delta^2/D \approx 0.01 \text{ d}^2/D$$



where  $\delta$  - characteristic size of inter-particle gas gaps;

$d$  - mean value of catalyst particle diameter;

$D$  - diffusion coefficient (about  $0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ . for propyl radicals at 1 atm and 700-800 K).

Calculations show that if catalyst grain size is about 0.05 cm, characteristic times for mono-molecular reactions of propyl radicals will exceed the  $\tau_D$  values. This means that inter-grain diffusion offers the possibility of secondary heterogeneous transformations for propyl radicals formed on external surface of catalyst particles or in inter-grain gas phase. As to bi-molecular reactions with oxygen, they can increase lifetime of propyls in the gas phase and also modify their reactivity in heterogeneous processes. This provides with additional opportunities for the tuning of combined catalytic systems.

A more profound analysis could be made based on the detailed modeling of reaction kinetics taking into account heterogeneous activation of alkane, diffusion in the gas phase accompanied with homogeneous reactions and, finally, alkyl radical reaction on the second surface responsible for the formation of desired product(s). Unfortunately, due to the scarce of information about mechanism and kinetics of free radical reactions, especially heterogeneous, such modeling can be performed only for methane. The obtained results confirm that homogeneous reactions become important for the overall process when the characteristic size of gas gaps exceeds  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  cm.

The above micro-kinetic and mass-transfer estimates are illustrated by several experimental examples, which demonstrate a significant increase of efficiency in combined catalytic systems, including:

- oxidative coupling of methane over mechanical mixtures of catalytic and "inert" materials;
- oxidative conversion of methane to synthesis gas in combined oxide-metal catalytic layer;
- oxidation of  $C_3$ - $C_4$  alkanes into unsaturated oxygenates.

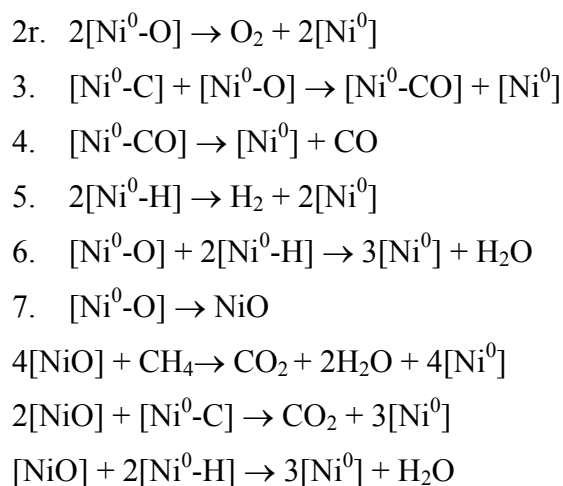
**MATHEMATICAL MODEL OF THE OSCILLATORY BEHAVIOUR DURING METHANE OXIDATION OVER Ni CATALYSTS****Slinko M.M., Korchak V.N., Peskov N.V.<sup>1</sup>**

Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia  
<sup>1</sup>Department of Computational Mathematics & Cybernetics,  
Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: Slinko@polymer.chph.ras.ru

In the last years the oscillatory behaviour during methane oxidation was discovered by different groups of experimentalists over variety of Ni catalysts including wires, foils, foams and the review of experimental results can be found in the paper of Zhang et. al [1]. Although the properties of oscillations described by various groups were different in all studies it was generally suggested that oscillatory behaviour over Ni catalysts originates due to the repetitive cycles of oxidation and reduction of the metal surface. However no any mathematical model of this process producing the oscillatory behaviour has been developed and the detailed mechanism of oscillations has not been understood. The goal of this study is to develop the mathematical model, which can produce the oscillatory behaviour during methane oxidation over Ni catalysts at realistic values of parameters and to explain the possible origin and the mechanism of the observed reaction rate oscillations.

Recently Bychkov *et al.* [2] have studied the oscillatory behaviour during methane oxidation over Ni foam using thermogravimetric analysis combined with on-line mass-spectrometry analysis of the gas phase. It was shown that oscillatory behaviour of the weight was defined mainly by the amount of oxygen associated with the nickel oxide in the catalyst. It was also discovered that the maxima in temperature oscillations corresponded to the maxima in weight oscillations, i.e. to the oxidised state of the Ni catalyst. Mass-spectrometric analysis of the obtained products revealed that maxima in the rates of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O coincides with the maxima of weight and temperature (oxidised state), while maxima in CO and H<sub>2</sub> production rates correspond to the minimum weight and temperature oscillations (reduced state). Basing on these experimental and literature data it was suggested that nickel catalyst contains both oxidised and reduced surfaces (Ni<sup>0</sup>/NiO surface). On the reduced surface steps 1-6 proceed including CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> adsorption, step 7 describes the transformation of the adsorbed oxygen into the nickel oxide and finally steps 8-10 correspond to the reduction of the nickel oxide.

1.  $\text{CH}_4 + 5[\text{Ni}^0] \rightarrow [\text{Ni}^0\text{-C}] + 4[\text{Ni}^0\text{-H}]$
2.  $\text{O}_2 + 2[\text{Ni}^0] \rightarrow 2[\text{Ni}^0\text{-O}]$



To simulate the surface phase transitions the variable  $s$ ,  $0 \leq s \leq 1$ , indicating the fraction of the reduced surface was introduced. Correspondingly,  $s_0 = 1-s$  denotes the fraction of the oxidized surface. The variables  $x_1, x_2, x_3, x_4$ , indicate the average coverages of C, O, CO, and H on the reduced surface. The relation with respecting coverage on the whole surface  $X_i$  is the following:  $X_i = x_i s$ . The equations for the evolution of  $x_i$  consider the fact that  $x_i$  can change not only due to the surface reactions, but also due to the variation of the area of the reduced surface. In this case the mathematical model, corresponding to the mechanism (1) and describing the dynamic behaviour of the surface coverages, catalyst temperature, partial pressures of reactants can be formulated as follows:

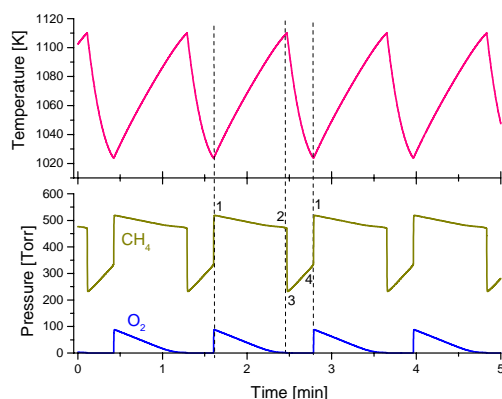
$$\begin{aligned}
s' &= -R_7 + 4R_8 + 2R_9 + R_{10} \equiv f_s, \\
x_1' &= R_1 - R_3 - R_9/s - x_1(f_s/s), \\
x_2' &= 2R_2 - 2R_{-2} - R_3 - R_6 - R_7/s - x_2(f_s/s), \\
x_3' &= R_3 - R_4 - x_3(f_s/s), \\
x_4' &= 4R_1 - 2R_5 - 2R_6 - 2R_{10}/s - x_4(f_s/s), \\
T' &= \alpha(T_0 - T) + \beta s \sum_{i=1}^6 q_i R_i + \beta \sum_{i=7}^{10} q_i R_i, \\
p_1' &= \tau^{-1}(P_{\text{CH}_4} - p_1) - \gamma s R_1 - \gamma R_8, \\
p_2' &= \tau^{-1}(P_{\text{O}_2} - p_2) - \gamma s (R_2 - R_{-2}).
\end{aligned} \tag{1}$$

Here  $P_{\text{CH}_4}$ ,  $P_{\text{O}_2}$ , and  $T_0$ , indicate the partial pressures of  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$  in the inlet gas mixture and initial gas phase temperature.  $p_1$  and  $p_2$  denote the partial pressures of  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$  in reactor, and  $T$  – the catalyst surface temperature.  $\alpha = (hS)/(WC_p)$ ;  $\beta = (SN)/(WC_p)$ ;  $\gamma = (SNRT_0)/V$ ;  $\tau = V/F$ , where:  $h$  is the heat transfer coefficient,  $S$  – the catalyst surface area,  $W$  – the catalyst weight,  $C_p$  – the catalyst heat capacity;  $N$  – the adsorption capacity of Ni;  $R$  – the universal gas constant,  $V$  – the reactor volume;  $F$  – the flow rate of the reactant mixture,  $q_i$  – the heat effects of the corresponding studies of the reaction mechanism.

The results of mathematic modelling are demonstrated in Figures 1a, 1b. The model produces oscillatory behaviour at realistic experimental conditions and values of parameters.

### OP-III-33

a)



b)

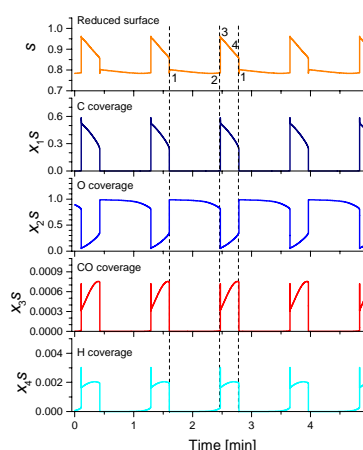


Figure 1. a) Calculated variations of temperature and partial pressures of reactants at  $P_{\text{CH}_4} = 570$  Torr,  $P_{\text{O}_2} = 190$  Torr,  $T_0 = 1023$  K. b) Simulated oscillations of reduced surface  $s$  and surface species coverages  $x_i s$ .

The mechanism of oscillations may be presented as follows: during the period of time 1-2, the system is in the so-called “oxidised state”. Here the temperature increases due to the exothermic reactions, proceeding on the NiO and the oxygen concentration in the gas phase decreases. At some temperature the rate of the catalyst reduction becomes larger than the rate of the catalyst oxidation and the system moves to the so-called “reduced state” indicated as 3-4. At this point the temperature decreases, because less exothermic reactions producing CO and H<sub>2</sub> occur on the reduced Ni surface. Although CH<sub>4</sub> is in the excess in the gas phase, the concentration of O surface atoms increases, while the concentration of C atoms decreases. This is the result of the competition of CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> for the free sites. As O<sub>2</sub> adsorption needs less free active sites, at some temperature the surface is covered by oxygen and the system moves to the oxidised state.

The results of mathematical modelling showed that the thermokinetic oscillations during methane oxidation originate on the “reactor level”. This means that the pressure variation in the reactor is the essential condition for the appearance of the oscillatory behaviour and parameters of the reactor play the important role in the generating of the oscillatory behaviour.

This work was supported by the RFBR (grant N 05-03-33128).

#### References:

- [1] X.L. Zhang, C.S-M. Lee, D.M.P. Mingos, and D.O. Hayward, *Catal.Today*, 105 (2005) 283-294.
- [2] V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tulenin, V.N. Korchak, and E.L. Aptekar, *Appl. Catal. A*, *to be published*

**APPLICATION OF MAGNETIC METHODS “IN SITU” FOR INVESTIGATION OF SUPPORTED METAL-CATALYSTS OF Fe-SUB-GROUP****Chernavskii P.A., Perov N.S.<sup>1</sup>, Lunin V.V.**

Chemical Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Physical Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: chern@kge.msu.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МЕТОДОВ “IN SITU” ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛНАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА****Чернавский П.А., Перов Н.С.<sup>1</sup>, Лунин В.В.**Химический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Москва<sup>1</sup>Физический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: chern@kge.msu.ru

Металлы ферромагнетики (Fe, Co, Ni) широко используются в гетерогенном катализе в качестве активных компонентов катализаторов гидрирования самых разнообразных органических соединений, а также гидрирования оксидов углерода. В связи с высокими ценами на нефть и нефтепродукты, а также неизбежным исчерпанием запасов «легкой» нефти, становится все более актуальным рассмотрение альтернативных источников углеводородного сырья и, в частности, синтез искусственного жидкого топлива по методу Фишера-Тропша. В настоящее время, этот метод получил промышленную реализацию только в Южно Африканской Республике, которая не имеет на своей территории месторождений нефти, а все свои нужды в жидком топливе покрывает за счет промышленного синтеза Фишера-Тропша (СФТ).

Осуществление процесса СФТ, помимо решения сложных технологических задач определяется также оптимизацией катализатора используемого в процессе. В настоящее время для этой цели наиболее широко используются Со– нанесенные катализаторы, однако, в ряде работающих установок используются также Fe – нанесенные катализаторы.

Как селективность, так и активность этих катализаторов во многом определяется способом их приготовления, при этом, диагностика качества катализатора требует значительных затрат на его пилотные испытания.

### ОР-III-34

В настоящем сообщении мы рассматриваем разработанные нами оригинальные методики исследования катализаторов СФТ, позволяющие диагностировать катализаторы на предмет их дальнейших пилотных испытаний. Методы основаны на исследовании магнитных свойств катализаторов в условиях “in situ” в широком диапазоне температур от 10 до 800 °С и контролируемой газовой среде.

Предлагаемый нами метод позволяет непрерывно регистрировать намагниченность исследуемого катализатора в ходе самых различных гетерогенных процессов, протекающих на его поверхности. Поскольку намагниченность прямо пропорциональна массе ферромагнитного металла, то такой метод позволяет следить за степенью восстановления металла непосредственно в процессе температурнопрограммируемого восстановления (ТПВ) или при температурнопрограммируемом окислении (ТПО). Кроме того, можно показать [1, 2], что соответствующие зависимости намагниченности от температуры содержат качественную информацию о распределении частиц ферромагнетика в катализаторе по размерам.

#### Литература:

- 1 Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Панкина Г.В., Торбин С.Н., Лунин В.В.// Кинетика и катализ, 2002, т. 43, с.292.
- 2 Чернавский П.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1.

## THE MECHANISM OF THE CO<sub>2</sub> AND CH<sub>4</sub> INTERACTION ON Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D., Zhurtbaeva A.A., Shlygina I.A.**

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK,  
Almaty, Kazakhstan  
E-mail: orgcat@nursat.kz

## МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO<sub>2</sub> И МЕТАНА НА Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Шаповалова Л.Б., Закумбаева Г.Д., Журтбаева А.А., Шлыгина И.А.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
Министерства образования и науки Республики Казахстан; Алматы, Республика Казахстан  
E-mail: orgcat@nursat.kz

Проблема утилизации парниковых газов (метан, диоксид углерода) и ее решение для охраны окружающей среды имеет актуальное значение.

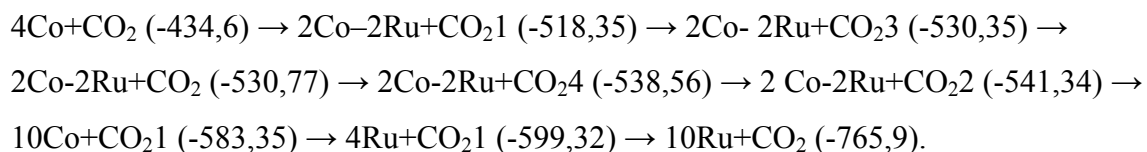
В данной работе исследовано взаимодействие CO<sub>2</sub> с метаном на Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе кластерного типа. Процесс проводили в проточной установке при варьировании температуры от 473 до 723K и давления от 0,1 до 1,0 МПа. В работе использовали смесь CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:Ar = 1:0,5:6,0. Скорость подачи смеси реактантов 150-200 ч<sup>-1</sup>.

Основными продуктами взаимодействия CO<sub>2</sub> и метана на Ru-Co / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе являются C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub>- спирты, кислоты и альдегиды. При давлении 0,35 МПа и 573 K конверсия метана составляет 25,0%. Процесс идет не селективно, обнаружены: формальдегид (1,4%), метанол (3,8%), этанол (2,7%), уксусный (1,4%) и пропионовый (8,6%) альдегиды, муравьиная (10,8%), уксусная (20,2%), пропионовая (35,5%) и масляная (19,5%) кислоты. Повышение давления до 0,6 МПа (573K) снижает степень превращения метана до 12,6%. В катализате присутствуют уксусная (31,5%), пропионовая (28,1%), масляная (8,6%) кислоты, метанол (7,6%), бутанол-2 (2,1%), н-бутанол (3,8%), пропионовый альдегид (17,8%) формальдегид (1,9%).

Для выяснения механизма адсорбции и взаимодействия CO<sub>2</sub> и метана были проведены квантово-химические расчеты в рамках полуэмпирического метода ZINDO в сочетании с методом PMX/ ПА. Расчеты модели «кластер+CO<sub>2</sub>» показали, что молекула CO<sub>2</sub> способна внедряться в моно и биметаллические кластеры кобальта и рутения, процесс энергетически выгоден. При адсорбции CO<sub>2</sub> увеличивается длина связи O-C-O от 1,23 Å в свободной молекуле до 1,38- 1,39 Å на кластере 4Co. На кластере 4Ru длина связи возрастает до 1,42 Å. В случае биметаллического 2Co-2Ru-

### ОР-III-35

кластера имеет место несимметричное удлинение С-О- связей в молекуле  $\text{CO}_2$  адс, которое колеблется в пределах 1,37-1,39Å. Энергия связывания в комплексе « $\text{CO}_2$ + кластер» изменяется в следующей последовательности ( ккал.):



Процесс адсорбции сопровождается увеличением длины С-О-связей в молекуле  $\text{CO}_2$ , что свидетельствует о значительной вероятности их разрыва.

В случае адсорбции метана на 4Ru-кластере длина Ru-Ru-связи повышается от 2,66-3,24Å до 3,29-3,64Å. На 2Co-2Ru-кластере длина М-М-связей составляет 2,67-4,86Å, а при адсорбции метана - 3,26-3,72 Å. Структура 4Co-монометаллического кластера подвергается наиболее радикальным изменениям при адсорбции  $\text{CH}_4$ : кластер становится практически плоским. При адсорбции  $\text{CH}_4$  на моно- и биметаллических кластерах 4Ru, 4Co и 2Co-2Ru происходит разрыхление связей С-Н, оптимизированное значение длины С-Н-связи в свободной молекуле  $\text{CH}_4$  составляет 1,09 Å, а при взаимодействии с М-М-кластерами длина связи С-Н достигает 1,23-1,28 Å (4Ru); 1,18-1,22 Å (2Co-2Ru) и 1,14-1,15 Å (4Co). Энергия связывания атомов молекулы  $\text{CH}_4$  с моно- и биметаллическими кластерами составляет (ккал/моль): -418,88 (4Ru); -330,1 (2Co-2Ru) и -184,03 (4Co), Наиболее прочная связь характерна для системы « $\text{CH}_4$ +4Ru».

Для выяснения взаимовлияния молекул диоксида углерода и метана при адсорбции на Co-, Ru- и Co-Ru –кластерах производилась оптимизация моделей «кластер +  $\text{CO}_2$ + $\text{CH}_4$ » (Рисунок 1). Расчеты показывают, что в комплексе «кластер +  $\text{CO}_2$  + $\text{CH}_4$ » при адсорбции  $\text{CO}_2$  наиболее предпочтительно образование связей через атом углерода, а не атом кислорода. В комплексе «4Co+ $\text{CO}_2$  +  $\text{CH}_4$ » метан связывается с атомом кобальта через атом углерода (рис.1А). Для комплексов «2Co-2Ru + $\text{CH}_4$ +  $\text{CO}_2$ » и «4Ru +  $\text{CO}_2$ +  $\text{CH}_4$ » энергетически выгодными оказываются структуры, в которых метан располагается около пары атомов рутения (рис.1В, С).

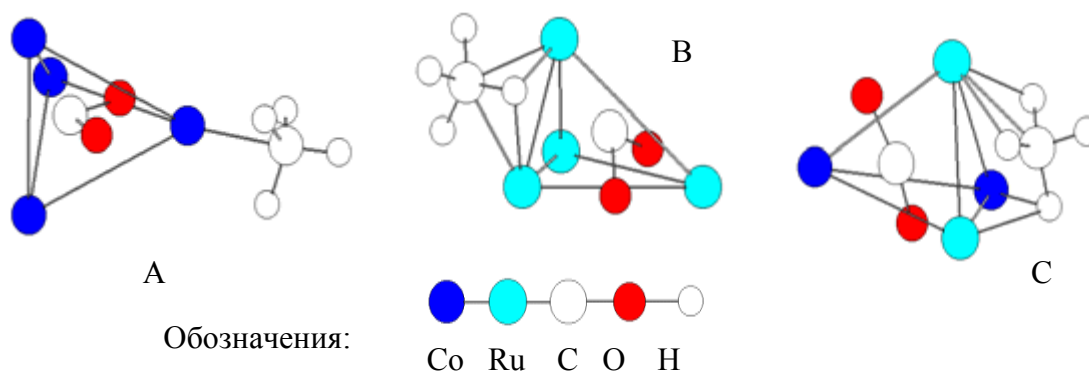


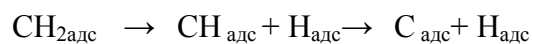
Рисунок 1. Оптимизированные структуры хемосорбированных молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  на  $\text{Co}_4$  (А),  $\text{Ru}_4$  (В) and  $\text{Co}_2\text{Ru}_2$  (С) кластерах



Длины связей между атомами металлов комплекса и атомом углерода молекулы метана составляют: для кластера 4Co:R(Co-C)= 2,07 Å; для кластера 2Co:2Ru: R(Ru-C)= 2,24 и 2,28 Å, R(Co-C)= 2,38 Å, R(Ru-H)= 1,84, 2,13 Å и 2,16 Å; R(Co-H)= 2,02Å, для кластера 4Co: R(Ru-C)= 2,12 и 2,13 Å, R(Ru-H) = 1,91 и 1,91Å. В комплексах « кластер + CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>» удлинение связи C-H составляет 1,10 –1,12 Å (4Co+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>), 1,10 –1,16 Å (2Co-2Ru + CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) и 1,10-1,15Å (4Ru + CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>). Прочность связи метана равна –445,2 ккал/моль, –722,7 ккал/моль и –807,1 ккал/моль соответственно

Квантово-химические расчеты подтверждаются результатами физико-химических исследований. В ИК–спектрах диоксида углерода, хемосорбированного на Co-Ru-катализаторе, обнаружены полосы поглощения, характерные для CO<sub>2</sub><sup>газ</sup> (2350 см<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub><sub>адс</sub> (1580 и 1440 см<sup>-1</sup>), CO<sub>адс</sub> (1950 см<sup>-1</sup>, 2020 см<sup>-1</sup>). На поверхности исходного образца катализатора находятся неравномерно расположенные частицы Ru<sup>0</sup> (d≈50-80Å), структуры RuO<sub>2</sub> (d~20Å), окисленные состояния кобальта (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), отдельные частицы α-Co<sup>0</sup> и структуры, не дающие четкой дифракционной картины. После контакта катализатора со смесью CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> структура поверхности меняется: обнаружены скопления частиц RuO<sub>2</sub> (40Å), Ru<sup>0</sup> – отсутствует. Появляются размытые скопления мелкодисперсного Co<sup>0</sup> (d~10-15 Å), отдельные частички Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Co(OH)<sub>2</sub> и обширные (~500Å) скопления хлопьевидных уплотнений AlCo.

На основании экспериментальных и квантово-химических данных можно предположить следующую схему адсорбции и взаимодействия CO<sub>2</sub> и метана:



Наличие поверхностно-адсорбированного кислорода - необходимое условие начальной стадии - отрыва атома водорода от молекулы метана. Присутствие CH<sub>4</sub><sub>адс</sub> - необходимое условие для разложения CO<sub>2</sub> [1]. На определенных стадиях молекулы CO<sub>2</sub><sub>адс</sub> и CO<sub>адс</sub> могут взаимодействовать с H<sub>адс</sub> и C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>- фрагментами, образуя кислоты, спирты и альдегиды

Литература:

- 1 Катализ в C<sub>1</sub>- химии// Под ред. Кайма В. Ленинград:Химия,1987.296 с.

**APPLICATION OF MULTINUCLEAR NMR IMAGING AND SOLID STATE NMR IMAGING IN CATALYSIS AND RELATED FIELDS**

**Lysova A.A., Koptug I.V., Kulikov A.V.<sup>1</sup>, Kirillov V.A.<sup>1</sup>, Sagdeev R.Z., Parmon V.N.<sup>1</sup>**

International Tomography Center SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: lysova@tomo.nsc.ru

In the last few years nuclear magnetic resonance imaging (MRI) [1] based on the principles of nuclear magnetic resonance (NMR) seems to be a very promising method for the investigation of the porous structure and material properties as well as the physical-chemical processes which take place in the porous objects (for example, sorption and desorption) [2, 3]. MRI constitutes a universal set of techniques which allows one to map the distribution of a liquid phase, diffusion and dispersion coefficients, flow velocities, temperatures, etc., noninvasively and nondestructively, in the object under study.

At the same time the potential of the MRI applications in the field of material science, chemical engineering and catalysis is to a great extent unexplored. However, this method allows one to obtain the data concerning all important components of an operating catalytic reactor: the structure of the liquid and gas flow, the structure of the catalyst bed, the distribution of a liquid phase in the catalyst bed, the distribution of reagent and product. The possibility to detect the NMR signal not only of <sup>1</sup>H nucleus but of other nuclei (<sup>7</sup>Li, <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P, <sup>35</sup>Cl, <sup>51</sup>V, <sup>195</sup>Pt) makes extremely promising the application of multinuclear NMR imaging to the *in situ* investigation of the redistribution of the active component in the support pellet during the preparation of the supported catalyst.

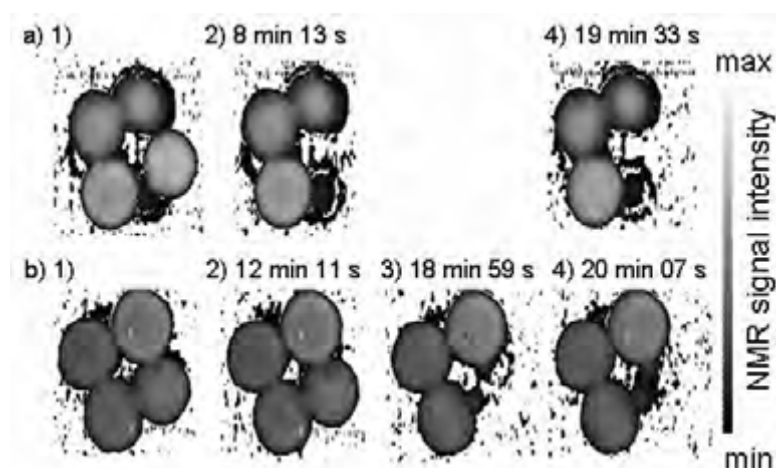
Our work demonstrates that MRI can be successfully applied for the *in situ* investigations in chemical engineering and catalysis, including studying the mass and heat transfer processes in the catalytic reactors and their influence on the progress of the heterogeneous catalytic reactions as well as the distribution of an active component in a support pellet in a liquid phase and in a solid phase during the supported catalyst preparation.

This work represents the first example of a successful application of MRI to study *in situ* a coupling of heat and mass transfer processes with an exothermic heterogeneous catalytic reaction performed in a trickle bed reactor. The objects under study were the heterogeneous catalytic reactions of hydrogenation of alfa-methylstyrene (AMS), octene and heptene characterized by an effective heat generation because of a very high exothermicity of the reactions. The interaction of heat and mass transfer processes with an exothermic reaction in a

trickle bed reactor can result in a heating and drying of a part of a porous structure of a catalyst bed, an acceleration of a catalytic reaction because of its transition from a liquid phase to a gaseous phase, hot spot formation and even reactor runaway [4]. To establish the safety conditions of an operation of such catalytic reactors it is highly desirable to investigate experimentally the critical phenomena on an individual catalyst pellet as well as in a catalyst bed under conditions of occurrence of exothermic reactions and reagent evaporation, in particular, the distribution of a liquid phase inside a catalyst pellet/bed under different conditions of a reactor operation.

The visualization of the distribution of a liquid phase inside a catalyst pellet in the course of AMS hydrogenation has revealed oscillations of the front of a liquid phase propagation into the pellet and oscillations of a liquid phase content inside the pellet accompanied by oscillations of a pellet temperature [5]. An oscillatory behavior of the catalyst pellet is caused by a heat generation in the course of an exothermic reaction accompanied by the phase transition. The results obtained indicate that the differences in the rates of heat and mass transfer processes and phase transitions are responsible for the observed oscillatory behavior of the catalyst pellet and directly demonstrate the existence of a coupling of mass and heat transport and phase transitions with a chemical reaction.

The character of the distribution of a liquid phase in the catalyst bed in the course of a hydrogenation reaction under different conditions of a supply of reagents in the trickle bed reactor has been also studied. It has been shown that the occurrence of an exothermic reaction accompanied by the phase transition “liquid-gas” influences essentially the character of the impregnation of the porous structure of the bed with a liquid phase. It has been revealed that supply of a liquid reagent to the catalyst bed can lead to the significant gradients of the liquid phase content in the bed because of the



**Fig. 1.** Distribution of a liquid phase in the catalyst bed consisting of the pellets of 4.2 mm in diameter in the course of AMS hydrogenation. a) upper part of the bed; b) lower part of the bed. 1 – the bed was filled with AMS, the liquid AMS supply was  $2.65 \cdot 10^{-1}$  g/s, no hydrogen; 2-4 – the temperature of a hydrogen flow was 85 C, the rate of  $H_2$  flow was  $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ , the liquid AMS supply was  $2.65 \cdot 10^{-1}$  g/s; 2 – the liquid AMS supply was turned on to the initially wetted catalyst bed; 3, 4 – the liquid AMS supply was turned on to the dry bed.

### OP-III-36

simultaneous occurrence of a reagent evaporation and its vapor-phase hydrogenation. The existence of dry pellets in the operating trickle bed reactor has been also revealed. They are supplied with a liquid reagent by the mechanism of capillary absorption of a liquid phase from the adjoining pellets which are filled with a liquid (Fig. 1). The partially wetted catalyst pellets can be hypothetically responsible for the occurrence of hot spots in the trickle bed reactor.

In this work MRI has been also successfully applied to the *in situ* study of a transport of different components of an impregnation solution in the support pellet in the course of the supported catalyst preparation. For these purposes the influence of paramagnetic/diamagnetic species on the  $T_1/T_2$  relaxation times of solvent protons as well as the possibility to detect the NMR signal of a metal atom itself if this metal atom is in a diamagnetic state has been used [6]. Solid state MRI and multinuclear MRI have been used to map the distribution of an active component and impurities in the support pellet in a solid phase after drying of the pellet after the impregnation procedure.

MRI has been also applied for a comprehensive characterization of the transport phenomena in bioreactors over different scales.

### Acknowledgements

This work was supported by the grants from RFBR (05-03-32472), CRDF (RU-C1-2581-NO-04; RUP1-2667-NO-05), the Global Energy Foundation. A.A. Lysova thanks the Russian Science Support Foundation for financial support.

### References:

- [1] P.T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon Press: Oxford, **1995**.
- [2] I.V. Koptuyug, R.Z. Sagdeev, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, 71, 593-617.
- [3] I.V. Koptuyug, R.Z. Sagdeev, *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 165-191.
- [4] G. Eigenberger, U. Wegerle, *Chem. React. Engng Symp.* **1982**, Boston, 133.
- [5] I.V. Koptuyug, A.A. Lysova, V.A. Kirillov, A.V. Kulikov, V.N. Parmon, R.Z. Sagdeev, *Appl. Catal. A: General* **2004**, 267, 143-148.
- [6] A.A. Lysova, I.V. Koptuyug, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, J.A. Bergwerff, B.M. Weckhuysen, *JACS* **2005**, 127, 11916-11917.

**STOCHASTIC MODELING OF ADSORPTION AND REACTION PERFORMANCE  
ON THE SUPPORTED NANOPARTICLES****Elokhin V.I., Kovalyov E.V., Myshlyavtsev A.V.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Omsk Technical University, Omsk, Russia

E-mail: elokhin@catalysis.ru

**СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИИ И  
РЕАКЦИИ НА НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ МЕТАЛЛА****Елохин В.И., Ковалев Е.В., Мышлявцев А.В.<sup>1</sup>**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>1</sup>Омский технический университет, Омск

E-mail: elokhin@catalysis.ru

Моделирование кинетики гетерогенных каталитических реакций необходимо как для выяснения детального механизма реакции, так и для понимания принципа работы реального катализатора и протекающей на нем реакции. Факт, что кинетика реакций на наночастицах катализатора может значительно отличаться от таковой на массивных катализаторах, был осознан несколько десятилетий назад [1]. Сложность таких систем в сочетании с относительно высоким давлением реагентов, типичным для реальных каталитических процессов, затрудняет как применение современных физических методов исследования, так и интерпретацию кинетических данных. Неоднородность нанесенных катализаторов должна учитываться при детальной интерпретации кинетики протекающих реакций: скорость реакции не может рассматриваться как простая суперпозиция физико-химических процессов, протекающих на различных кристаллографических гранях, составляющих поверхность частицы. Известно также, что активность и/или селективность нанесенных частиц катализатора может зависеть от размера частиц и свойств носителя [1]. Влияние возникающих в ходе реакции или под воздействием температуры различных дефектов поверхности, а также изменение формы, размера и степени дисперсности нанесенного катализатора во многих случаях существенно изменяет кинетические зависимости каталитической реакции.

Теоретические методы для описания и анализа каталитических процессов на нанесенных наночастицах в настоящее время разработаны недостаточно. Наиболее эффективными для этой цели являются стохастические модели, основанные на методе Монте-Карло. Первые публикации появились сравнительно недавно [см. обзоры 2-4]. В них было показано, что кинетика каталитических реакций, протекающих на

### ОР-III-37

металлических наночастицах, может существенно отличаться от простого наложения кинетических зависимостей от отдельных граней, составляющих поверхность наночастицы. Рассматривались следующие факторы, определяющие кинетику реакции: (i) дополнительный канал поставки реагентов к активной поверхности частицы путем диффузии адсорбированных веществ по носителю [5]; (ii) кинетическое взаимодействие различных граней наночастицы, обусловленное диффузией адсорбатов между гранями [6]; (iii) скачкообразное изменение формы частицы под воздействием химического состава адсорбированного слоя [7]; (iv) влияние размера нанесенных частиц на активность нанесенных катализаторов для реакции, протекающей по Л-Х механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда [8]; (v) влияние геометрии и взаимного расположения наночастиц на активность и селективность реакции в случае адсорбции и реакции полиатомных молекул и мономеров [9]. Но во всех этих работах форма и поверхность наночастицы предполагались неизменными в ходе реакции.

Нами предложена статистическая решеточная модель, имитирующая физико-химические процессы на нанесенных каталитических частицах [10-11]. В качестве модели активной частицы металла выбран кристалл Косселя, расположенный на инертном носителе. Частица состоит из конечного множества элементарных ячеек (атомов металла), расположенных в столбцах кубической решетки. Морфология поверхности частицы определяется высотой столбцов атомов металла и изменяется вследствие диффузии поверхностных атомов (атомы металла притягиваются друг к другу и к атомам носителя). Для моделирования диффузии атомов металла и адсорбированных на поверхности частицы веществ использован стандартный алгоритм Метрополиса. В зависимости от температуры и значений энергий взаимодействия (притяжения) «металл-металл» и «металл-носитель» наблюдаются различные равновесные формы нанесенной частицы.

Было показано [10], что кинетические характеристики реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда (бимолекулярная адсорбция реагента  $B_2$  и мономолекулярная адсорбция реагента  $A$  с мгновенным взаимодействием соседних «партнеров по реакции») на нанесенной частице катализатора с учетом изменения морфологии ее поверхности и диффузии адсорбированного  $A_{\text{адс}}$  по поверхности носителя, качественно и количественно отличаются от случая реакции на «бесконечной» гладкой поверхности (классическая модель ZGB [12]). Кинетические фазовые переходы, наблюдающиеся на гладкой поверхности в модели ZGB, на «шероховатой» поверхности активной нанесенной частицы отсутствуют. Кроме того, оказалось [10], что протекание реакции может изменять форму нанесенной частицы даже при отсутствии латеральных взаимодействий "адсорбат-металл".

При исследовании влияния мономолекулярной ( $A$ ) и диссоциативной ( $B_2$ ) адсорбции на равновесную форму и морфологию поверхности активной частицы с учетом притяжения между адсорбатом и соседними атомами металла было показано [11], что: 1) Изотермы адсорбции (при заданных энергиях взаимодействия адсорбат-металл) расположены выше (т.е. равновесное покрытие поверхности адсорбированным веществом увеличивается), чем изотерма адсорбции Ленгмюра, что объясняется наличием притяжения между адсорбатом и металлом (увеличивается энергия активации десорбции). 2) Введение в модель энергий взаимодействия адсорбат-металл приводит к значительному изменению морфологии поверхности нанесенной активной частицы металла и ее формы. 3) Индуцированное адсорбцией изменение формы наночастиц обусловлено совместным действием следующих факторов: а) диффузией поверхностных атомов металлической наночастицы под воздействием температуры; б) энергетическим взаимодействием диффундирующих атомов металла и адсорбированных частиц; в) возможностью десорбции адсорбированных частиц. После отключения давления в газовой фазе частица возвращается к равновесной форме, характерной для заданной температуры. Аналогичные обратимые изменения формы, происходящие в процессе адсорбции газов на металлическую наночастицу, были недавно обнаружены методом трансмиссионной электронной микроскопии *in situ* [13].

Статистические решеточные модели, основанные на методе Монте-Карло, в отличие от детерминистских (системы дифференциальных уравнений), дают уникальную возможность изучать зависимость кинетики гетерогенных каталитических реакций от размера и формы нанесенных активных частиц.

#### Литература:

- [1] M. Che, C.O. Bennett. *Adv. Catal.*, 1989, **36**, 55-160.
- [2] V.P. Zhdanov, B. Kasemo. *Surf. Sci. Rep.*, 2000, **39** (2-4), 25-104.
- [3] V.P. Zhdanov. *Surf. Sci.*, 2002, **500**, 966-985.
- [4] V.I. Elokhin, A.V. Myshlyavtsev. Catalytic processes over supported nanoparticles: Simulation. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. J.A. Schwarz, C.I. Contescu and K. Putyera, Eds.; Marsel Dekker, Inc.: New York, 2004; pp. 621-632.
- [5] V.P. Zhdanov, B. Kasemo. *J. Catal.*, 1997, **170** (2), 377-389.
- [6] V.P. Zhdanov, B. Kasemo. *Surf. Sci.*, 1998, **405** (1), 27-37.
- [7] V.P. Zhdanov, B. Kasemo. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81** (12), 2482-2485.
- [8] F. Gracia, E.E. Wolf. *Chem. Eng. Jour.*, 2001, **82** (1-3), 291-301.
- [9] A.S. McLeod. *Catal. Today*, 1999, **53** (2), 289-302.
- [10] E.V. Kovalyov, E.D. Resnyanskii, V.I. Elokhin, B.S. Bal'zhinimaev, A.V. Myshlyavtsev. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 784-790.
- [11] Е.В. Ковалев, В.И. Елохин, А.В. Мышлявцев, Б.С. Бальжинимаев. *Доклады Российской Академии Наук*, 2001, **381**, 795-799.
- [12] R.M. Ziff, E. Gulari, Y. Barshad. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 2553-2558.
- [13] P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Nostrup-Nilsen, B.S. Clausen, H. Topsøe. *Science*, 2002, **295** (5562), 2053-2055.

**METHODS FOR INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF MOLECULES  
STABILIZATION UPON HETEROGENEOUS CHEMICAL REACTIONS ON THE  
SOLID-GAS INTERFACE**

**Kostin A.V., Yanovich A.A., Ivanov T.V., Kharlamov V.F.**

Orel State Technical University, Orel, Russia  
E-mail: Kharl@ostu.ru

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ СТАБИЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ  
ПРИ ПРОТЕКАНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА  
ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ГАЗ**

**Костин А.В., Янович А.А., Иванов Т.В., Харламов В.Ф.**

Орловский государственный технический университет, Орел  
E-mail: Kharl@ostu.ru

При столкновении молекулы газа с поверхностью твердого тела в результате образования или переключения химических связей выделяются энергия порядка 1эВ. Процессы стабилизации возникших химических связей путем рассеяния выделившейся энергии играют важную роль в гетерогенных явлениях. Поскольку энерговыделение (~1 эВ) значительно превышает энергию даже наиболее высокочастотных фононов (~10<sup>-2</sup> эВ) электронная аккомодация успешно конкурирует с фононной (вероятность неадиабатического или диполь-дипольного электронного перехода, как правило, значительно больше вероятности генерации сотни фононов). Другой канал стабилизации молекул промежуточных веществ или продукта, конкурирующий с возбуждением фононов, состоит в передаче выделившейся энергии другим адсорбированным частицам.

Процессы энергообмена при стабилизации образующихся в ходе реакции молекул, сопровождаются сопутствующими эффектами: динамическим эффектом реакции (ДЭР), эмиссией электронов, люминесценцией и неравновесной электропроводностью полупроводников и т.д. Регистрацию этих эффектов можно использовать для изучения механизмов гетерогенных химических реакций (ГХР), а также для контроля за их скоростью.

Нами разработан релаксационный метод исследования механизмов ГХР, основанный на одновременной регистрации ДЭР и концентрации адсорбированных молекул газа. При этом осуществляется модуляция потока молекул реагирующих веществ таким образом, что на периодически следующие «пакеты» молекул накладывается постоянный поток молекул. Установлено, что в ГХР:  $\text{H}+\text{H}\rightarrow\text{H}_2$ ,  $\text{CO}+\text{O}\rightarrow\text{CO}_2$ ,  $\text{O}+\text{O}\rightarrow\text{O}_2$  участвуют преадсорбированные частицы. Обнаружены различные режимы протекания реакций, в которых скорость этих реакций лимитируют



разные стадии, отличающиеся механизмом стабилизации возбужденных химических связей. Установлено, что хемосорбированные атомы и молекулы реагирующих веществ служат активными центрами гетерогенного катализа, обеспечивая отвод энергии при стабилизации молекул продукта реакции, либо частиц, захваченных в преадапсорбционное состояние.

Методы исследования электронной аккомодации при протекании ГХР на поверхности металлов не развиты. Поэтому нами разработаны методы контроля за электронным возбуждением поверхности металлов газами.

Обнаружен эффект холодной эмиссии горячих электронов, возбужденных в результате протекания ГХР  $\text{H}+\text{H}\rightarrow\text{H}_2$  на поверхности металлов и полупроводников: ток автоэлектронной эмиссии в зазоре между твердым телом и иглой, расположенной перпендикулярно к его поверхности, резко возрастает при электронном возбуждении поверхности катода атомарным водородом. На основании полученных результатов и теоретических представлений можно допустить, что методы сканирующей туннельной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии можно использовать в условиях протекания произвольных ГХР для изучения роли электронной аккомодации в механизмах стабилизации молекул промежуточных веществ и продукта, а также для определения природы и структуры центров гетерогенного катализа на поверхности твердых тел. Согласно оценкам, для достижения пространственного разрешения  $\sim 10^{-9}$  м в этих методах давление реагирующих веществ должно составлять величину  $\sim 10^4$  Па.

Обнаружен эффект хемозмиссии электронов из металла в полупроводник: при протекании гетерогенной химической реакции  $\text{H}+\text{H}\rightarrow\text{H}_2$  на поверхности металлической пленки (Ni,Au) толщиной  $3 \cdot 10^{-8}$  м, нанесенной на кристалл кремния, горячие электроны, возбужденные в ходе реакции, диффундируют сквозь пленку и преодолевают потенциальный барьер на межфазной границе металл-полупроводник. Вследствие этого пленка приобретает положительный заряд, а полупроводник – отрицательный заряд. Кроме того, изменяется сопротивление полупроводника и возникает электрический ток при замыкании структуры металл-полупроводник на микроамперметр. Следовательно, эффект хемозмиссии электронов из металла в полупроводник можно использовать при изучении электронной аккомодации в актах химических превращений на поверхности металлов.

В докладе обсуждаются также результаты применения других методов исследования механизмов стабилизации молекул в ходе ГХР.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант 05-03-96403).

**CIDNP IN ANALYSIS OF RADICAL STAGES IN DEHALOGENATION REACTIONS BY ORGANOALUMINUM COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL COMPLEXES**

**Sadykov R.A., Petrov P.N., Shaibakova M.G., Titova I.G.**

Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Ufa, Russia  
E-mail: ink@anrb.ru

**ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР В ИЗУЧЕНИИ РАДИКАЛЬНЫХ СТАДИЙ В РЕАКЦИЯХ ДЕГАЛОИДИРОВАНИЯ ТРИАЛКИАЛАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

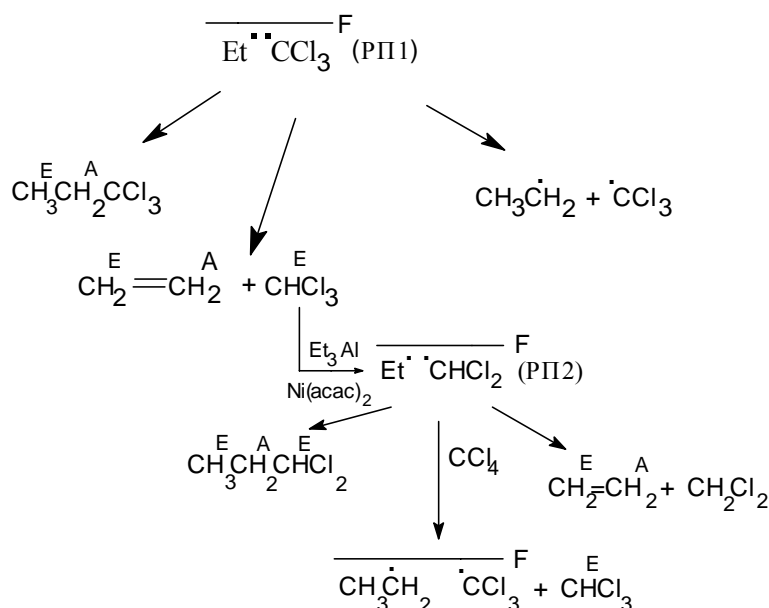
**Садыхов Р.А., Петров П.Н., Шайбакова М.Г., Титова И.Г.**

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа  
E-mail: ink@anrb.ru

Ранее, на основании изучения обнаруженной нами химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХПЯ)  $^1\text{H}$  в реакциях триэтилалюминия с  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , катализированной  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  [1,2], было показано, что в процессах дегалоидирования присутствуют радикальные стадии. Радикальные интермедиаты были идентифицированы в результате анализа эффектов поляризации ядер и анализа продуктов реакций.

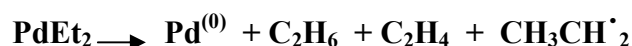
В настоящей работе исследованы реакции  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $i\text{-Bu}_3\text{Al}$  и  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  с  $\text{CCl}_4$  в присутствии  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ . Целью работы является выяснение механизма образования радикальных интермедиатов в процессе металлокомплексного катализа на основании анализа эффектов ХПЯ  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в сочетании с анализом основных и минорных продуктов и с привлечением известных литературных данных о взаимодействии алюмоорганических соединений с комплексами Pd и Ni. Показано, что поляризация ядер в изученных реакциях, так же как и в случае с  $\text{Et}_3\text{Al}$  в присутствии

Схема 1



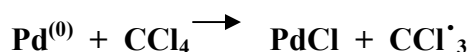
$Ni(acac)_2$ , возникает в диффузионных радикальных парах алкильного (этильного в случае  $Et_3Al$  и изобутильного в случае  $i-Bu_3Al$ ) и трихлорметильного радикалов. В реакции  $CCl_4$  с  $i-Bu_2AlH$  в появлении ХПЯ участвуют как изобутильные радикалы, так и парамагнитный атом водорода, принадлежавший ранее  $Bu^i_2AlH$ . Поляризация ядер наблюдается в продуктах внутриклеточного и внеклеточного превращения перечисленных радикалов. На схеме 1 для иллюстрации приведена последовательность превращений этильного и трихлорметильного радикалов в реакции  $Et_3Al$  с  $CCl_4$  в присутствии  $Ni(acac)_2$ .

Рассмотрим возможный путь появления радикалов в исследованных нами реакциях. Каталитическая системы  $Ni(acac)_2$  и  $Pd(acac)_2$  с  $Et_3Al$ , а также с другими триалкилаланами, детально изучалась во многих работах. В частности, было показано, что при большом избытке АОС, которое имеет место в нашем случае, происходит быстрое восстановление комплекса палладия



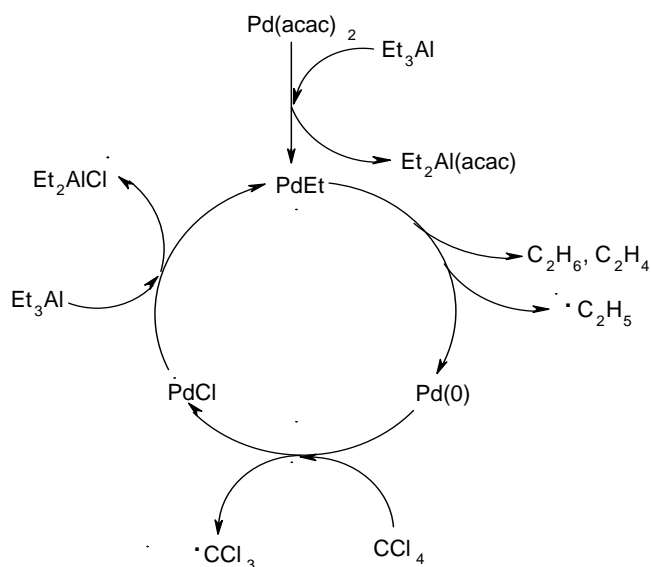
Образовавшийся  $PdEt_2$  ввиду своей нестабильности распадается на атомарный  $Pd^{(0)}$  и газообразные продукты (этан, этилен), при этом можно ожидать, что небольшая часть диалкильного соединения никеля распадается гомолитически с образованием этильного радикала. При большом избытке АОС  $Pd^{(0)}$  присутствует в реакционной смеси в основном в виде коллоидного никеля, который далее, по-видимому, взаимодействует с  $CCl_4$  с образованием радикала  $CCl_3$ .

который далее, по-видимому, взаимодействует с  $CCl_4$  с образованием радикала  $CCl_3$ .



Последнее утверждение основано на том, что такая стадия установлена при исследовании механизма реакции Хараша, т. е. реакций реактива Гриньяра  $RMgX$  с органическими галогенидами, протекающих под действием каталитических количеств

Схема 2



### ОР-III-39

солей переходных металлов и приводящих к образованию продукта R-R.



На последней стадии получившийся PdCl алкилируется исходным Et<sub>3</sub>Al



Таким образом, процесс образования основных продуктов и радикальных интермедиатов в каталитической реакции Et<sub>3</sub>Al с CCl<sub>4</sub> и с CHCl<sub>3</sub> можно представить в виде следующего каталитического цикла (схема 2).

Литература:

- 1 Р.А. Садыков, У.М. Джемилев, Изв. АН, Сер. Хим., 1999, №5, 1003-1005
- 2 Р.А. Садыков, П.Н. Петров, И.Г. Титова, У.М. Джемилев, Электронный журнал «Исследовано в России», 187, стр. 1944-1952, 2005, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/187.pdf>

**CYCLIC TRIMERIZATION AND LINEAR OLIGOMERIZATION OF ALKYNES  
BY (MONOCYCLOPENTADIENYL)NICKEL(I) COMPLEXES**

**Saraev V.V., Kraikovskii P.B., Vilms A.I., Zelinskii S.N., Matveev D.A., Fedonina A.A.,  
Kuzakov A.S., Lammertsma K.<sup>1</sup>**

Irkutsk State University, Irkutsk, Russia  
<sup>1</sup>Vrije University, Amsterdam, the Netherlands  
E-mail: saraev@chem.isu.ru

Nickelocene  $\text{NiCp}_2$  in combination with organolithium compounds  $\text{LiR}$  is an effective catalyst for oligomerization and polymerization of alkynes [1]. The catalyst formation involves reduction of nickelocene giving the high reactive Ni(I) monocyclopentadienyl complexes that in the absence of stabilizing ligands transform to bi-, tri-, tetra-, and polynuclear clusters [2].

This paper reports establishing the structures of the paramagnetic mononuclear complexes ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel(I) with triphenylphosphine, 2,2'-bipyridyl and 1,5-cyclooctadiene of composition  $\text{CpNiL}_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{bipy}/2, \text{COD}/2$ ), prepared through contradisproportion between  $\text{NiCp}_2$  and corresponding  $\text{NiL}_4$  complexes in toluene solutions, and their reactions with phenylacetylene (PA) and diphenylacetylene (DPA).

EPR spectroscopy showed that the  $\text{CpNiL}_2$  complexes ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{bipy}/2$ ) have the main molecular axis normal to the L-Ni-L plane, so these complexes should be regarded as derivatives of the  $\text{D}_{3h}$  symmetry trigonal structures disturbed by the Cp ligand. A magnetic nonequivalence of the  $^{31}\text{P}$  nuclei in the  $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2$  complex was revealed. It is brought about by the effect of electron - vibration interaction in a tricoordinate structure being in a pseudo-degenerated electron state (Jahn-Teller pseudo-effect). In the complex  $\text{CpNi}(\text{COD})$  the main axis goes through the center of the Cp ring and this complex should be regarded as a derivative of the  $\text{C}_{5v}$  symmetry pentagonal structure disturbed by the COD ligand.

It was shown that phenylacetylene reacts with the  $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2$  complex (molar ratio  $\text{PA}/\text{Ni} = 1-2$ ) via the substitution of phosphine ligands by phenylacetylene to form the  $\pi$ -alkyne complex  $\text{CpNi}(\text{PhC} \equiv \text{CH})_2$  which in toluene solutions according to EPR data exists in the forms of two isomers different in the mutual orientation of the unsaturated hydrocarbon coordinated molecules. In time the Ni(I)  $\pi$ -alkyne complex turns to diamagnetic structures. When diphenylacetylene reacts with the  $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2$  complex in the same conditions the

### OP-III-40

similar  $\pi$ -alkyne  $\text{CpNi}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2$  forms. It has no isomers and significantly more stable in time contrary to the  $\text{CpNi}(\text{PhC}\equiv\text{CH})_2$  complex.

It was established that when phenylacetylene is taken in an excess relatively to the  $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2$  complex (molar ratio PA/Ni = 200) the monomer is actively oligomerized at ambient temperature to give largely cyclic trimers (predominantly 1,2,4-triphenylbenzene) and linear oligomers containing, on average, 9-10 monomeric units. The reaction products were characterized by NMR ( $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$ ) and mass spectra. A proportional dependence between the oligomerization activity and the concentration of the  $\pi$ -alkyne complex  $\text{CpNi}(\text{PhC}\equiv\text{CH})_2$  in the system was found. It was shown that the activity of the catalyst, monomer conversion, and the yield of the products are essentially temperature dependent. The condition for the 97% yield of 1,2,4-triphenylbenzene were found.

In the similar conditions for diphenylacetylene, when it is an excess relative to  $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2$ , oligomerization is almost unfeasible. Related regularities for the reactions of PA and DPA with the complexes  $\text{CpNi}(\text{bipy})$  and  $\text{CpNi}(\text{COD})$  were found. Schemes for the cyclic trimerization and linear oligomerization by the Ni(I)  $\pi$ -alkyne complexes were proposed.

The work is financially supported by the funds NWO (the Netherlands) and RFBR (Russia) (international grant # 047.015.014).

#### References:

- [1] *Pasykiewicz S., Ołędzka E., Pietrzykowski A. // J. Mol. Catal. A. 224 (2004) 117.*
- [2] *Pasykiewicz S., Pietrzykowski A. // Coord. Chem. Rev. 231 (2002) 199.*

**EMPIRICAL CALCULATIONS OF CO AND CH<sub>3</sub> ADSORPTION ENERGIES FOR NON-IDEAL METAL SURFACES****Kuz'min A.E.**A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia  
E-mail: kuzmin@ips.ac.ru**ЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ СО И СН<sub>3</sub> ДЛЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ****Кузьмин А.Е.**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва  
E-mail: kuzmin@ips.ac.ru

Для осуществления одной из наиболее актуальных задач теоретической химии – предсказания каталитического действия – необходимо изучать большое количество гипотетических вариантов механизмов реакции (например, с помощью комбинаторных программ [1]), металлов-катализаторов, их окружения и пр. Соответственно тому, возникает потребность в осуществлении массовых (т.е. минимально ресурсоемких) расчетов энергетических, термодинамических, кинетических характеристик стадий и интермедиатов изучаемых реакций. Наиболее известными методами в этой области являются эмпирические UBI-QEP [2] и метод взаимодействующих связей (МВС) [3]; однако, эти методы апробировались только для идеально-кристаллических поверхностей переходных металлов, тогда как в практических приложениях гетерогенного катализа такие поверхности не встречаются. В связи с этим представляется важным и интересным изучить возможность модификации одного или обоих этих методов для расчетов свойств соединений, адсорбированных на реальных поверхностях гетерогенных катализаторов.

В качестве тестовой области для данных исследований выбраны расчеты энергии адсорбции малых соединений, характерных для C<sub>1</sub>-химии: СО (пример молекулы с закрытой оболочкой) и СН<sub>3</sub> (пример с открытой оболочкой) на некоторых неидеальных (ступенчатых и точечно-дефектных) поверхностях чистых металлов VIII группы, а также больших кластерах этих металлов (тетраэдро-икосаэдрическая модель). Применялись следующие модификации расчетов: для UBI-QEP – рассматривались неравноценные энергетические вклады связей адсорбат-атом металла с разной длиной (в допущении потенциала Морзе); для МВС – учтены невалентные межатомные

## ОР-III-41

взаимодействия и проводится линейно-зависимое варьирование индексов связей. Установлено, что при использовании сравнительно небольшого количества эмпирических параметров (энергии двухцентровых связей, коэффициенты взаимодействия атомов, постоянная Полинга) удастся получить данные о структуре (в том числе относящиеся к  $\eta^2$ -координации CO) и энергиях связи, находящиеся в хорошем качественном, а в ряде случаев – и в количественном соответствии с экспериментальными данными. Полученные результаты позволяют надеяться, что указанные методы могут быть успешно использованы и при расчетах свойств соединений на более сложных – гетероатомных – каталитических поверхностях.

### Литература:

- 1 Зейгарник А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. и др.// Успехи химии, 1996, т. 65, с. 125
- 2 Shustorovich E., Sellers H.// Surf. Sci. Rep., 1998, v. 31, p. 1
- 3 Болдырев А.И., Авдеев В.И., Булгаков Н.Н., Захаров Н.Н.// Кинетика и катализ, 1976, т.17, с.706



**SECTION  
OF THE YOUNG SCIENTISTS**



## MECHANISM OF ARYLHALIDES CATALYTIC CARBONYLATION WITH MODIFIED COBALT CARBONYL

Boyarskiy V.P., Polyakova S.M., Larionov E.V., Zhesko T.E.<sup>1</sup>

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

<sup>1</sup>JSC “VNIINeftekhim”, St. Petersburg, Russia

E-mail: bv666@bk.ru

## МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАРБОНИЛА КОБАЛЬТА

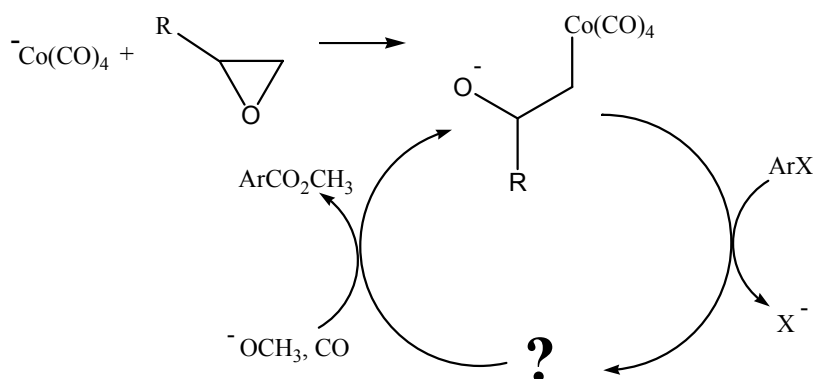
Боярский В.П., Полякова С.М., Ларионов Е.В., Жеско Т.Е.<sup>1</sup>

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург

<sup>1</sup>ОАО ВНИИНефтехим, Санкт-Петербург

E-mail: bv666@bk.ru

Карбонилирование арилгалогенидов с использованием катализатора на основе модифицированного алкилгалогенидами карбонила кобальта было известно с середины 1980-х годов [1,2]. В 1990 году была обнаружена новая каталитическая система, состоящая из карбонила кобальта, окиси терминального олефина и основания [3]. Было показано, что окись олефина в качестве активатора карбонила кобальта по эффективности превосходит алкилгалогениды, предлагавшиеся ранее. Но механизм карбонилирования в этой системе до сих пор не установлен. Принципиальное различие между алкилгалогенидом и окисью олефина заключается в том, что во втором случае в каталитическом цикле участвует не нейтральный алкилкобальткарбонильный комплекс, а отрицательно заряженный комплекс кобальта:



Мы провели сравнение реакции карбонилирования  $\alpha$ -бромнафталина, катализируемой модифицированным окисью пропилена тетракарбонилкобальтатом калия в метаноле в стандартных условиях ( $T = 60^{\circ}C$ ,  $P_{CO} = 1 \text{ атм}$ ) и в тех же условиях

## УР-1

в присутствии одноэлектронного акцептора - нитробензола. В первом случае конверсия субстрата через 2 часа составила 76 %, во втором – реакция не протекала. Это подтвердило наши предположения об анион-радикальном характере стадии активации арилгалогенида.

Далее была исследована кинетика карбонилирования  $\alpha$ -бромнафталина в каталитической системе с окисью пропилена в качестве активатора. Установлено, что через 2-3 часа реакция сильно замедляется, но полностью не прекращается. Добавление же в это время второй порции активатора заметно ускоряет реакцию. В связи с этим было исследовано поведение самой окиси олефина в условиях реакции. В качестве объекта исследования была выбрана окись октена. Было показано, что в результате реакции образовалась смесь изомерных продуктов метанолиза окиси октена: 1-метоксиоктанол-2 и 2-метоксиоктанол-1 в соотношении 5:1. Следов продуктов карбонилирования окиси октена обнаружено не было, что согласуется с литературными данными о невозможности протекания реакции карбонилирования окисей олефинов в щелочно-спиртовом растворе при атмосферном давлении СО.

Мы провели сравнение скоростей метанолиза окиси октена и реакции карбонилирования  $\alpha$ -бромнафталина с ней же в качестве активатора (Рис. 1):

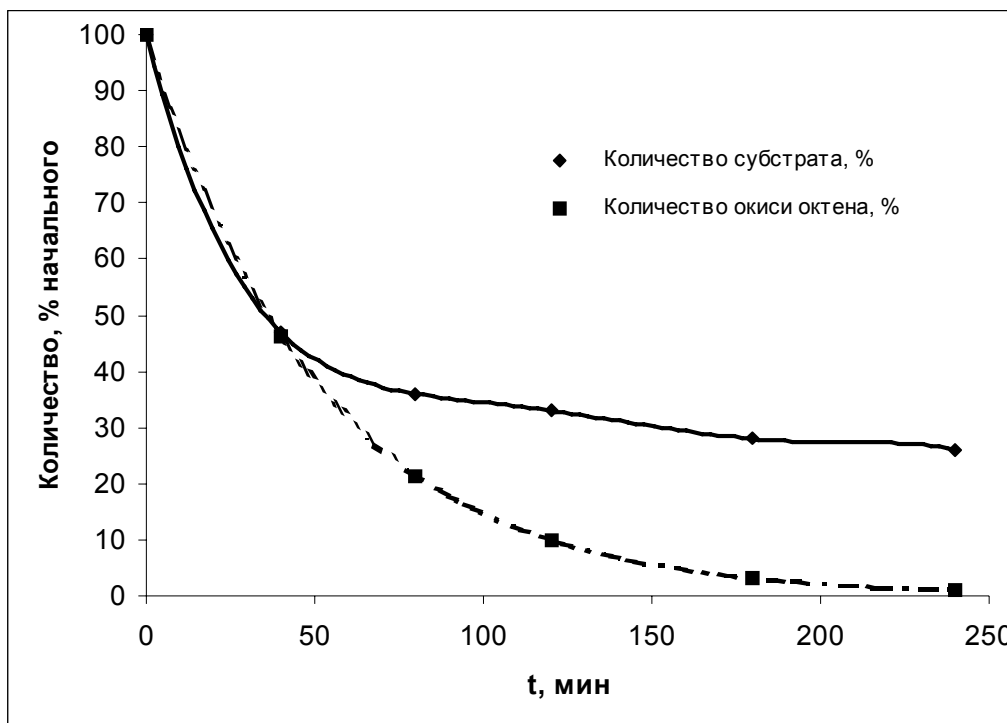
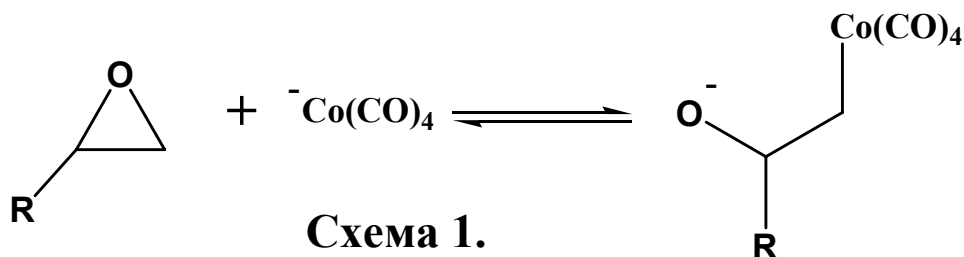


Рис. 1. Сравнение скорости реакции карбонилирования  $\alpha$ -бромнафталина и расходования окиси октена.

$C_0$  ( $C_8H_{16}O$ ) = 0,24 моль/л;  $C_0$  ( $\alpha$ -бромнафталин) = 0,12 моль/л;  $C$ ( $Co(CO)_4$ ) = 0,002 моль/л, основание –  $K_2CO_3$ .

Из полученных данных следует, что протекание реакции карбонилирования арилгалогенида требует наличия в системе свободной окиси олефина. Исчерпание ее приводит к остановке процесса. Так как окись олефина не карбонируется в условиях реакции, можно полагать, что образование активированного комплекса кобальта в условиях реакции является обратимым, и наличие в системе свободной окиси олефина необходимо для сдвига равновесия в сторону активации катализатора (Схема 1):



Литература:

- 1 Foa M., Francalanci F. // *J. Organomet. Chem.* 1985. vol. **285**, N 1-3, p. 293.
- 2 Жеско Т. Е., Боярский В. П., Белецкая И. П. Карбонилирование ароматических галогенидов в системе карбонил кобальта-алкилгалогенид-основание // *Металлоорг. Хим.*, 1989, т. **2**, № 2, с. 385-387.
- 3 Жеско Т.Е., Боярский В.П. Окиси олефинов – новые сокатализаторы карбонилирования арилгалогенидов на карбониле кобальта // *Кинетика и катализ.* 1994. т. **35**. №2. с.320.

HYDROALUMINATION OF  $\beta$ -PINENE BY NEW REAGENT  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{ClAlEt}_2]_2$

Vildanova R.F., Pechatkina S.V., Marchenko Yu.E., Parfenova L.V., Khalilov L.M.,  
Dzhemilev U.M.

Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Ufa, Russia

E-mail: ink@anrb.ru

ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЕ  $\beta$ -ПИНЕНА НОВЫМ РЕАГЕНТОМ  
 $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{ClAlEt}_2]_2$

Вильданова Р.Ф., Печаткина С.В., Марченко Ю.Е., Парфенова Л.В., Халилов Л.М.,  
Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

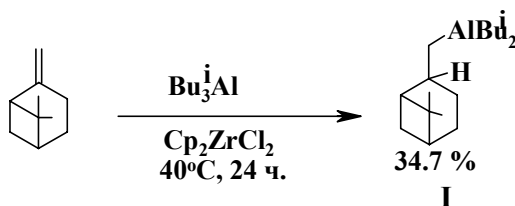
E-mail: ink@anrb.ru

Известно, что гидроалюминирование олефинов различного строения с использованием соединений алюминия и комплексных солей переходных металлов протекает в термическом и каталитическом вариантах. В качестве катализаторов используются комплексы ряда переходных металлов:  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OBu})_4$  [1].

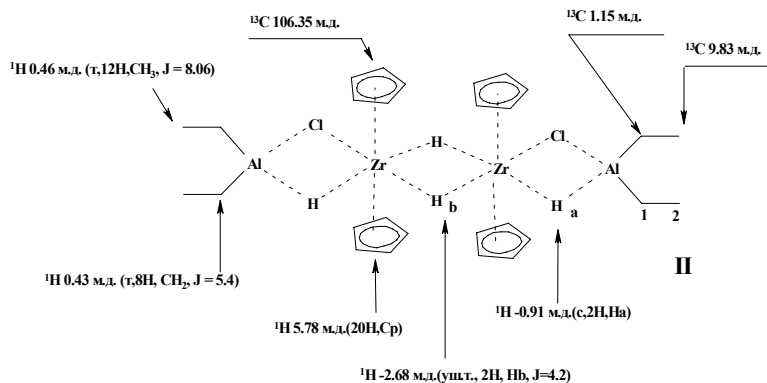
В работе [2] установлена структура ключевого каталитически активного интермедиата димерного комплекса состава  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{ClAlBu}^i_2)_2$ , ответственного за гидроалюминирование  $\alpha$ -олефинов с помощью гидрид-, галоген- и изоалкилаланов ( $\text{HAlBu}^i_2$ ,  $\text{ClAlBu}^i_2$ ,  $\text{AlBu}^i_3$ ) в присутствии комплексного катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

В настоящей работе представлены результаты исследования авторов по применению димерного комплекса  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{ClAlBu}^i_2)_2$  в гидроалюминировании  $\beta$ -пинена.

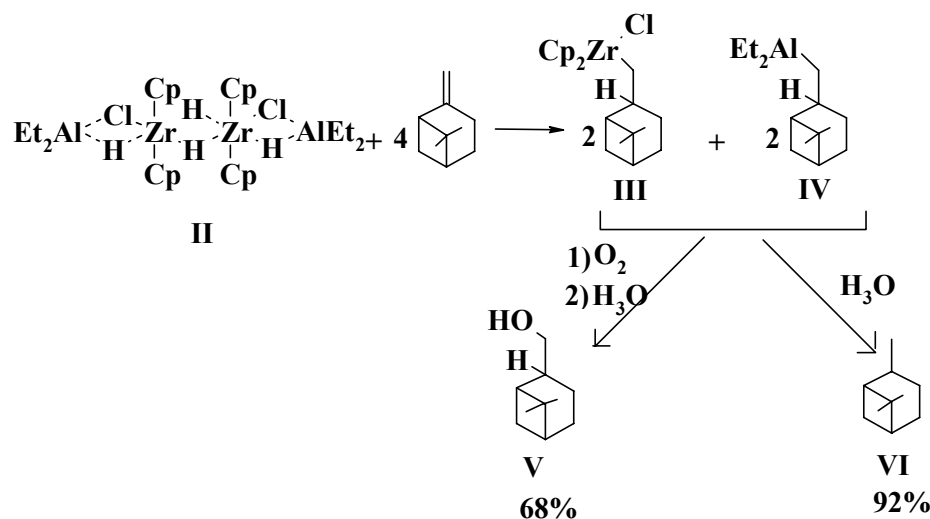
Джемилевым У.М с сотр. [3] описана реакция гидроалюминирования  $\beta$ -пинена с помощью  $\text{HAlBu}^i_2$  в присутствии  $\text{ZrCl}_4$  в условиях (12 ч при  $60^\circ\text{C}$ ), приводящего к образованию соответствующего диизобутилпинанилалана с выходом  $\sim 70\%$ . При гидроалюминировании  $\beta$ -пинена с помощью  $\text{AlBu}^i_3$ , катализируемой  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , выход (I) составляет  $\sim 34,7\%$



В развитие указанных выше исследований мы, по аналогии с полученным ранее комплексом  $(Cp_2ZrH_2^*ClAlBu^i_2)_2$  [2], синтезировали из  $Cp_2ZrCl_2$  и  $ClAlEt_2$  комплекс состава  $(Cp_2ZrH_2^*ClAlEt_2)_2$  (**II**), для которого были получены следующие спектральные характеристики



Взаимодействие  $\beta$ -пинена с комплексом (**II**) приводит к образованию продуктов гидроцирконирувания (**III**) и алкилалана (**IV**) с общим выходом ~92%



После гидролиза реакционной смеси (**III** и **IV**) получен пинан (**VI**) с выходом ~92 %. В результате окисления кислородом и последующего гидролиза (**III** и **IV**) выделили миртанол (**V**) с выходом 68%.

Из полученных результатов видно, что димерный Zr, Al – гидридный комплекс обладает высокой гидроалюминирующей способностью по отношению к олефинам по сравнению с описанными в литературе [1] гидроалюминирующими реагентами (табл.), что открывает перспективы использования данного комплекса как эффективного гидроалюминирующего реагента в органическом и металлоорганическом синтезе.

УР-2

**Таблица. Взаимодействие исходных реагентов с олефинами.**

Исходный реагент	Исходный олефин	Температура °С	Время реакции, час	Конверсия олефина, %
ZrCl <sub>4</sub>	β-пинен	60	12	68.6 [1]
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	β-пинен	40	24	34.7
[Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>2</sub> *ClAlBu <sup>1</sup> <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	β-пинен	20	2	80.7
[Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>2</sub> *ClAlEt <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	<b>β-пинен</b>	<b>20</b>	<b>2</b>	<b>92.0</b>

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта по поддержке ведущих научных школ (проект № НШ-2189.2003.3), гранта Президента Российской Федерации "Молодые кандидаты наук" (проект № МК-2647.2003.03), РФФИ (проекты №№ 05-03-32367, 05-03-97912, 05-03-97905).

Литература:

- 1 Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г. // Успехи химии.-2000.-Т.69.-№2.-С.134-148.
- 2 Парфёнова Л.В., Печаткина С.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. №2, с.311.
- 3 Джемилев У.М., Толстикова Г.А., Вострикова О.С.// Изв. АН, Сер. хим., 1982. №3.С.669.



**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CATALYST'S GRAIN SIZE AND PORE DIAMETER ON THE RATE AND SELECTIVITY OF THE PROCESS OF PARADICHLOROBENZENE SYNTHESIS**

**Voevodskaya E.A.<sup>1</sup>, Zanaevskiy L.N., Bulanov V.N., Molokova L.Ya., Shvets V.F.**<sup>1</sup>

Scientific-Research Institute "Syntez" (The State Institute of Chlorine Industries),  
Moscow, Russia

<sup>1</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
E-mail: Elena\_Voevodskay@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЗЕРНА КАТАЛИЗАТОРА И ДИАМЕТРА ЕГО ПОР НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА**

**Воеводская Е.А.<sup>1</sup>, Занавескин Л.Н., Буланов В.Н., Молокова Л.Я., Швец В.Ф.**<sup>1</sup>

Федеральное государственное унитарное предприятие «НИИ «Синтез» с КБ», Москва

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва  
E-mail: Elena\_Voevodskay@mail.ru

Парадихлорбензол (п-ДХБ) является одним из крупнотоннажных продуктов хлорорганического синтеза и применяется в качестве сырья при производстве полифениленсульфидных смол, синтезе красителей и пестицидов, в качестве препаратов против моли, в производстве дезодорантов и др.

Широко используемым катализатором для получения хлорбензолов является хлорид железа [1]. Но он, показывая высокую скорость хлорирования, не обладает селективностью по дихлорбензолам (селективность образования дихлорбензолов не превышает 11 %). Нами установлено, что наиболее подходящими катализаторами для получения п-ДХБ являются гетерогенные катализаторы, такие как различные алюмосиликаты. Они показывают высокую селективность при относительно большой скорости хлорирования, что послужило основанием для выбора двух типов алюмосиликатов — широкопористый алюмосиликат и несколько типов цеолитов.

Целью данного исследования было определение влияния размера зерна катализатора и размера пор на скорость хлорирования хлорбензола и селективность получения п-ДХБ.

Эксперименты по хлорированию проводили в периодическом режиме при температуре 110 °С в стеклянном лабораторном реакторе, снабженном барботером для

### УР-3

подачи хлора и мешалкой. Количество катализатора составляло 20 % от веса реакционной массы.

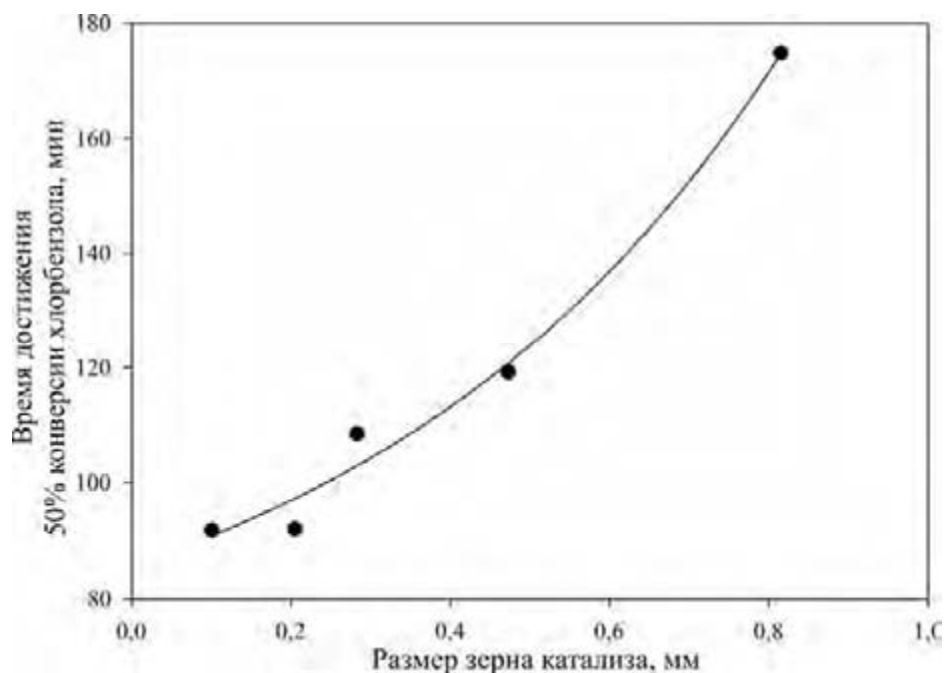


Рис.1. Зависимость времени достижения 50% конверсии ХБ от размера зерна катализатора.

Было исследовано влияние размера зерна катализатора на процесс хлорирования бензола, результаты которого представлены на рис. 1. Для сравнения полученных данных, они были приведены к 50 % конверсии хлорбензола (ХБ). Результаты показывают, что время достижения 50 % конверсии ХБ увеличивается с увеличением размера зерна катализатора, при этом селективность по ДХБ практически не изменяется. Реакция, скорее всего, протекает во внутри-диффузионной области. В этом случае вполне логично, что увеличение размера гранул катализатора ведет к уменьшению скорости процесса вследствие увеличения диффузионного торможения. При большом зерне катализатора возникают трудности доступа реагентов к внутренней поверхности пор катализатора и как следствие потеря доступных активных центров.

Следующим этапом исследования было изучение влияния размера пор катализатора на процесс получения п-ДХБ. В качестве катализатора было выбрано четыре типа цеолитов. При использовании широкопористого алюмосиликата скорость хлорирования хлорбензола и селективность образования ДХБ выше, чем на цеолитах. Но цеолиты, имея одинаковый химический состав, отличаются только диаметром пор (табл. 1), что несомненно делает их использование более выгодными для нашего исследования. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Таблица 1. Диаметр пор в зависимости от типа алюмосиликата.

катализатор	цеолит NaA	цеолит CaA	цеолит CaX	цеолит NaX	алюмосиликат широкопористый
диаметр пор, нм	0,40	0,50	0,80	0,95	1,50

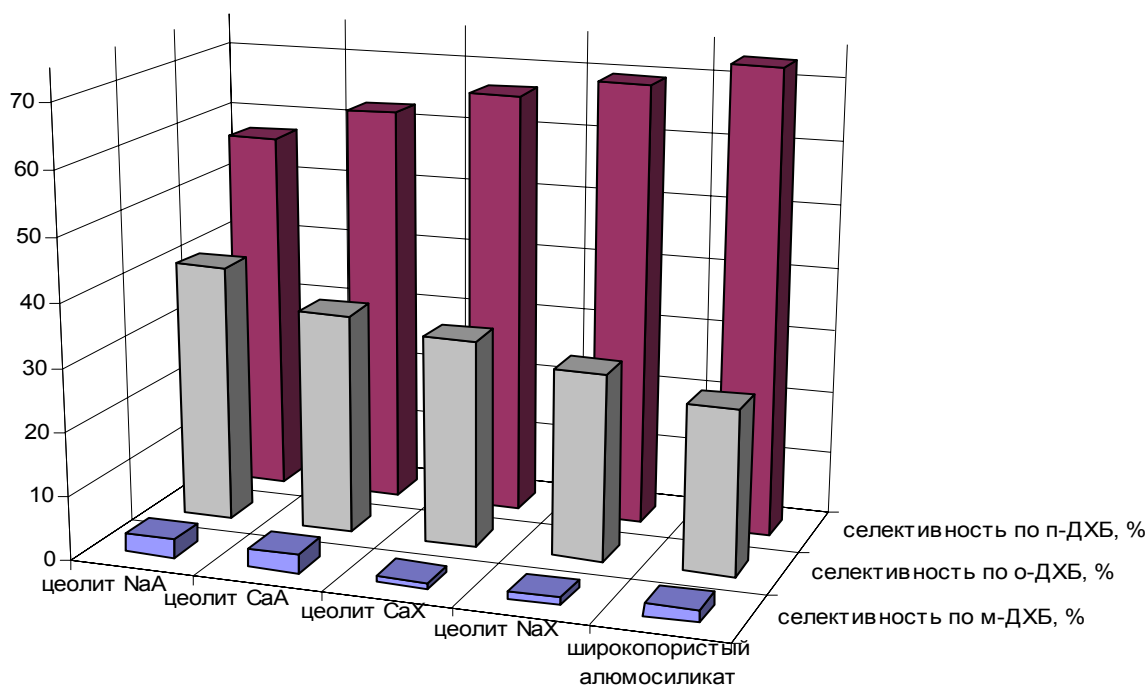


Рис. 2. Селективность образования дихлорбензолов в зависимости от типа катализатора.

Данные на рис. 2 показывают, что с увеличением диаметра пор в два раза, селективность по параизомеру увеличивается на 12 %, а селективность по ортоизомеру, напротив, падает на 11 %. Селективность по метаизомеру практически не изменяется. Видимо, пространственная структура переходного комплекса параизомера является не только стабильной относительно других дихлорбензолов, но и стерически более выгодной для широких пор.

Таким образом, при увеличении размера зерна катализатора скорость процесса хлорирования уменьшается, что является подтверждением предполагаемой области протекания процесса — внутри-диффузионной. Кроме того, селективность хлорбензола по п-ДХБ зависит от размера пор катализатора и возрастает с увеличением их диаметра.

## Литература:

- 1 Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. Под ред. Л.А. Ошина. — М.: Химия, 1978. - 656 стр.
- 2 Патент США № 4 849 560, 1989.
- 3 Патент США № 4 990 706, 1991.

**CATALYTIC SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF  
BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOTRIALKOXYGERMANES**

**Grinberg E.E., Strel'nikova I.E., Ivanov S.V., Baranov K.V., Bessarabov A.M.,  
Rakhlin V.I.<sup>1</sup>, Voronkov M.G.<sup>1</sup>**

State Research Institute of Chemical Reagents and Highly Pure Chemical Substances,  
Moscow, Russia

<sup>1</sup>A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russia  
E-mail: ireon@mail.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА  
БИС(ТРИМЕТИЛИСИЛИЛ)АМИНОТРИАЛКОКСИГЕРМАНОВ**

**Гринберг Е.Е., Стрельникова И.Е., Иванов С.В., Баранов К.В., Бессарабов А.М.,  
Рахлин В.И.<sup>1</sup>, Воронков М.Г.<sup>1</sup>**

Всероссийский научно-исследовательский институт химических реактивов и особо  
чистых химических веществ, Москва

<sup>1</sup>Иркутский Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск  
E-mail: ireon@mail.ru

Рассмотрен каталитический синтез бис(триметилсилил)аминотриал-коксигерманов  
общей формулы  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NGe}(\text{OR})_3$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$ .

В качестве исходных соединений для синтезов были использованы высокочистые  
гексаметилдисилазан и тетраалкоксиды германия общей формулы  $(\text{RO})_4\text{Ge}$ , где  
 $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$ . Содержание примесей металлов, определенное методом ICP,  
составляло  $n(10^{-5} - 10^{-7})\%$  масс., основного вещества (по ГЖХ) на уровне 99,9% масс. В  
качестве катализаторов были использованы безводные галогениды цинка, алюминия,  
галлия и индия, синтезированные взаимодействием металлов с элементарным хлором.

Идентификацию и контроль содержания исходных и конечных компонентов  
реакционной смеси проводили методами хромато-масс-спектрометрии, ГЖХ, ICP-  
спектроскопии и ЯМР- спектроскопии.

При использовании в качестве катализатора синтеза безводных трихлоридов галлия  
и алюминия основными образующимися продуктами являются бис(триметилсилил)-  
аминотриалкоксигерманы. В реакционных смесях идентифицированы также исходные  
компоненты и этанол. При использовании в качестве катализаторов галогенидов цинка  
и индия в результате были получены смеси сложного состава. Был идентифицирован  
ряд примесных соединений, образующихся при синтезе с использованием последних  
двух галогенидов. В основном это были продукты разложения гексаметилдисилазана.

При использовании галогенидов галлия не происходит разложения гексаметилдисилазана с разрывом связи Si-N, что указывает на деликатный характер каталитического действия этих соединений в элементоорганическом синтезе.

Кинетические исследования синтеза соединений исследованного ряда позволили определить порядок и энергию активации реакции.

Предложен механизм образования бис(триметилсилил)аминотриал-коксигерманов, который заключается в том, что синтез протекает через стадию образования промежуточного соединения, включающего катализатор, и его распад. Скорость реакции лимитируется стадией распада промежуточного комплекса. Реакция проходит по псевдопервому порядку по тетраалкоксигерманию.

Использование в качестве катализатора синтеза безводных тригалогенидов галлия приводит к повышению выхода реакции по тетраалкоксигерманию на 15-20 % по сравнению с тригалогенидами алюминия.

Определены зависимости давления насыщенных паров и теплоты испарения полученных соединений от температуры.

Работа выполнена в порядке личной инициативы без финансирования из бюджетных и внебюджетных источников.

**QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF CLUSTER MODELS OF  
PHOSPHORUS-TITANIUM OXIDE CATALYSTS**

**Zavelev D.E., Tsodikov M.V., Zhidomirov G.M.<sup>1</sup>, Navio J.A.<sup>2</sup>**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Spain

E-mail: metalian@ips.ac.ru

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КЛАСТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ФОСФОР-  
ТИТАНАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Завелев Д.Е., Цодиков М.В., Жидомиров Г.М.<sup>1</sup>, Навио Х.А.<sup>2</sup>**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт материаловедения Севильского университета, Севилья, Испания

E-mail: metalian@ips.ac.ru

Катализаторы оксиэтилирования спиртов, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами, могут быть получены алкоксометодом на основе фосфорорганических предшественников и алкоксида титана. Эти системы представляют собой смешанные однофазные поликристаллические оксиды с эмпирической формулой  $P_xTi_{1-0,5x}O_{2\pm\delta}$ , где  $x=0,01\div 0,03$  [1,2]. Было найдено, что эти системы обладают высокой организацией структуры, характеризуются однородной пористостью и проявляют мембранные свойства при проницаемости газовых реагентов, а также молекулярно-ситовые свойства в реакции оксиэтилирования спиртов.

Исследования строения оксидов методами рентгеновской дифракции, EXAFS и XANES показали, что структура фосфор-титанатных оксидов характеризуется модификацией метастабильного анатаза с усредненным размером микрокристаллитов 6-8 нм, при этом атомы фосфора, скорее всего, поверхностно модифицируют микрокристаллиты  $TiO_2$ , приводя к тетрагональному искажению структуры. Зарядовое состояние фосфора существенным образом зависит от природы фосфорорганического предшественника, используемого на ранних стадиях синтеза оксидов [2].

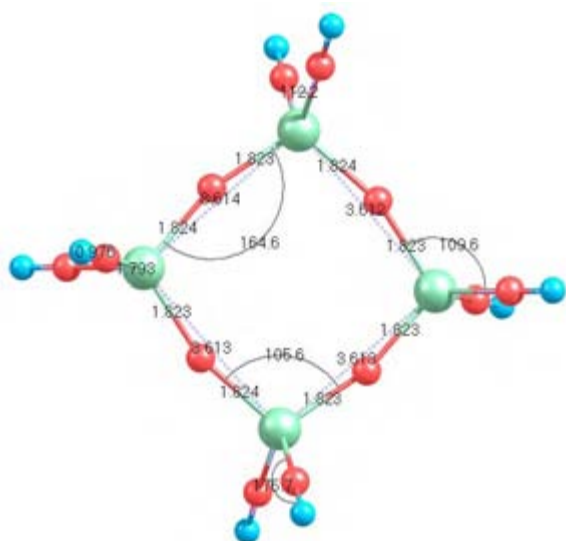
Однако, учитывая симметрию тетрагональной решетки, в рамках локальной структуры поверхностного полиэдра возможны изоструктурные включения фосфора, идентификация которых с помощью экспериментальных методов является достаточно сложной задачей.

В этой связи представляет интерес провести сравнительные квантовохимические расчеты возможных поверхностных локальных структур катализатора с тем, чтобы оценить влияние примесной фосфорной компоненты на электронную структуру и адсорбционные свойства оксида титана.

### Детали расчетов

Квантовохимические расчеты проводились по программе PC Gamess 6.4 в рамках метода функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, часто используемым в расчетах, имеющих «химическую» направленность (расчеты полной энергии, частот колебаний и т.п.)

Локальная структура поверхности (001) анатаза моделировалась кластером, содержащим 4 атома Ti, соединенных кислородными «мостиками»; свободные валентности атомов Ti насыщались OH-группами (рис. 1). В качестве альтернативной



упрощенной модели рассматривался также кластер  $Ti(OH)_4$ . На следующем этапе были рассмотрены возможные структуры, образующиеся на поверхности анатаза в результате его модификации фосфором. В качестве одного из вариантов было рассмотрено изоморфное замещение титана фосфором, в других случаях была рассмотрена иммобилизация фосфора через поверхностные гидроксильные группы.

**Рис. 1.** Кластер, моделирующий поверхность (001) анатаза.

Рассчитаны варианты модификации анатаза как трехвалентным, так и пентавалентным фосфором. Расчеты проводились в базисе SBKJС, оптимальном в отношении точности и затрат машинного времени.

### Обсуждение полученных результатов

Расчет кластера, моделирующего поверхность анатаза, дал геометрические параметры, близкие к кристаллографическим: согласно [3], расстояния Ti-Ti и Ti-O в кристалле анатаза равны соответственно 3,73Å и 1,95Å, в ходе расчетов получено 3,61Å и 1,82Å.

Показано, что изоморфное замещение титана на фосфор (как трех-, так и пентавалентный) термодинамически маловероятно: величины изменения свободной энергии в этих реакциях равны 179 и 175 ккал/моль, соответственно.

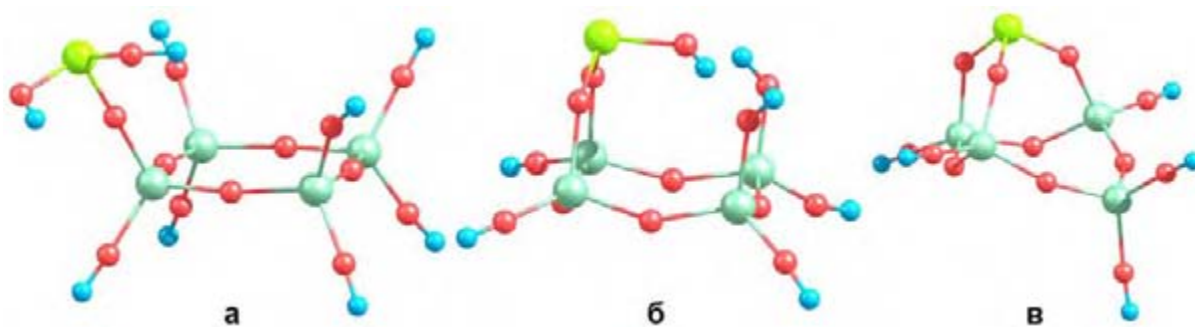


Рис. 2. Возможные варианты иммобилизации атома фосфора на кластере.

В случае же иммобилизации атомов фосфора на поверхности микрокристаллита возможно 3 варианта «посадки» атома Р на рассматриваемый кластер. Эти варианты приведены на рис. 2 (а-в) для случая трехвалентного фосфора (в случае пятивалентного фосфора свободные валентности атома Р насыщаются двоевязанным кислородом). Для сравнительной оценки разных вариантов иммобилизации фосфора в расчетах использовался кластер  $Ti(OH)_4$ . (Расчеты показали, что энергия иммобилизации фосфора возрастает в ряду структур а б в). Получены значения изменения свободной энергии в «реакциях» иммобилизации фосфора: -4,6 (а), 18,8 (б) и 29,7 (в) ккал/моль для трехвалентного фосфора и -7,2 (а), 26,1 (б), 30,7 (в) ккал/моль для пятивалентного. Таким образом, термодинамически наиболее вероятным вариантом иммобилизации фосфора является вариант (а).

Расчеты комплексов окиси этилена с активным центром (атом Ti) катализатора и немодифицированного оксида титана предсказывают снижение свободной энергии адсорбции от -7,9 до -13,6 ккал/моль в случае модификации оксида титана фосфорными включениями.

*Авторы выражают благодарность NOW (Project № 047.015.009) и Фонду фундаментальных исследований Президиума РАН (Программа 9) за финансовую поддержку работы.*

*Работа выполнена при поддержке НАТО (Грант: EST. CLG.977957)*

#### Литература:

- 1 М.В. Цодиков, О.В. Бухтенко, Е.В. Сливинский, Л.Н. Сластикина, А.М. Волощук, В.В. Кривенцов, Л.Е. Китаев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2000, 1829.
- 2 М.В. Цодиков, Е.В. Сливинский, В.В. Ющенко, Л.Е. Китаев, В.В. Кривенцов, Д.И. Кочубей, А.Т. Телешев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2000, 2037.
- 3 Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.-Л., 1950. – 968с.



**N-PENTANE ISOMERIZATION AT THE SUPERCRITICAL CONDITIONS****Koklin A.E., Bogdan V.I., Kazansky V.B.**N.D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
E-mail: akok@yandex.ru**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-ПЕНТАНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ****Коклин А.Е., Богдан В.И., Казанский В.Б.**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
E-mail: akok@yandex.ru

В настоящее время большой интерес исследователей вызывает проведение реакций гетерогенного катализа в сверхкритических условиях, что позволяет использовать такие уникальные свойства сверхкритических жидкостей, как их высокая, по сравнению с газами плотность, растворяющая способность, теплопроводность, и высокая, по сравнению с жидкостями, скорость диффузии. В газофазных условиях каталитических реакций остро стоит проблема дезактивации катализаторов. Есть основания полагать, что сверхкритические жидкости с высоким сольватирующим эффектом способны растворять продукты уплотнения и удалять их с поверхности катализаторов, увеличивая время жизни гетерогенных контактов [1].

В настоящей работе нами впервые проводилось исследование влияния газофазных и сверхкритических условий на закономерности протекания реакции изомеризации *n*-пентана на твердокислотных катализаторах в отсутствие водорода и дополнительных растворителей.

*n*-Пентан имеет следующие критические параметры: температура 196.6 °С, и давление 33.3 атм. В каталитических экспериментах *n*-пентан выполнял роль как субстрата, так и сверхкритической среды. Целевой продукт реакции – изопентан – имеет близкие критические параметры: (187.4°С, 33.4 атм). Это определяет гомогенность сверхкритических смесей углеводородов, образующихся в ходе реакции при любых степенях конверсии *n*-пентана. Процесс изомеризации сверхкритического *n*-пентана проводили при температурах 210-300 °С и давлении 50-90 атм в реакторе проточного типа. Подробное описание каталитической установки и методики эксперимента приводится в работе [2].

В качестве катализаторов изомеризации *n*-пентана были изучены следующие каталитические системы: твердокислотные оксидные катализаторы  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{40}] / \text{TiO}_2$  и промотированные Pt бифункциональные и

## УР-6

смешанные системы, а также H-форма и модифицированные Pt цеолиты (H-морденит, H-бета, HZSM-5).

Изомеризация *n*-пентана в сверхкритических условиях наблюдалась как на бифункциональных Pt-содержащих катализаторах, так и на твердокислотных катализаторах. Необходимо отметить, что изомеризация *n*-пентана в сверхкритических условиях на Pt /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не протекает во всем исследуемом диапазоне температур.

Установлено, что природа используемого кислотного носителя оказывает существенное влияние, как на общую активность катализаторов изомеризации, так и на селективность процесса. Значения конверсии *n*-пентана на Pt-содержащих цеолитных катализаторах выше значений, полученных на оксидных системах. Однако селективность образования изопентана на Pt-содержащих цеолитных катализаторах ниже вследствие протекания в значительной степени реакций диспропорционирования и крекинга. Так, при проведении реакции изомеризации *n*-пентана (объемная скорость подачи *n*-пентана 6 ч<sup>-1</sup>) на катализаторе H-морденит конверсия достигает 34 % при селективности по изопентану 72 % при 260 °С и 60 атм, в тоже время на 0.5% Pt / 15% WO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> при 300 °С превращение *n*-пентана составляет 23 % с селективностью 96 %.

Было проведено сравнительное исследование поведения катализаторов в реакции изомеризации *n*-пентана в газовой фазе и сверхкритических условиях. Показано, что конверсия *n*-пентана в газовой фазе характеризуется низкими значениями и не превышает 5%. В течение нескольких часов катализатор полностью дезактивируется. В тоже время, в сверхкритических условиях катализатор демонстрирует более высокую по сравнению с газовой фазой активность в течение длительного времени.

Полученные результаты свидетельствуют о существенных различиях каталитических закономерностей проведения реакции изомеризации в традиционных и сверхкритических условиях. Показано, что проведение изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях по сравнению с изомеризацией в газовой фазе приводит к значительному увеличению времени жизни исследованных катализаторов.

### Литература

- 1 Vaiker A., *Chem. Rev.*, 1999, Vol. 99, p. 453
- 2 Богдан В.И., Клименко Т.А., Кустов Л.М., Казанский В.Б. *Кинетика и катали*, 2004, Т. 45, №6, с. 890

## CYCLOHEXANOL CONVERSION OVER Cu-CONTAINING SYNTHETIC SMECTITES

**Ledenev I.A., Lozovsky A.V., Prihod'ko R.V., Sychev M.V., Goncharuk V.V.**

Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water, Ukrainian National Academy of Sciences, Kiev, Ukraine

E-mail: m.v.sychev@icccw.kiev.ua

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ Cu-СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ

**Леденев И.А., Лозовский А.В., Приходько Р.В., Сычев М.В., Гончарук В.В.**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: m.v.sychev@icccw.kiev.ua

Каталитическая конверсия циклогексанола ( $C_6H_{12}O$ ) является важным процессом получения циклогексанона - сырья промышленного синтеза капролактама [1]. Эта реакция имеет весьма сложный механизм и протекает по нескольким последовательно-параллельным маршрутам: дегидрирования, дегидратации и ароматизации с образованием соответственно циклогексанона ( $C_6H_{10}O$ ), циклогексена ( $C_6H_{10}$ ) и фенола ( $C_6H_6O$ ) [1,2]. В качестве катализаторов данного процесса наиболее часто используют композитные материалы, содержащие оксиды меди, магния, цинка и алюминия. Однако, влияние природы, состава активных центров, структуры и условий активации, факторов, существенно влияющих на их каталитические свойства, изучено недостаточно [1-3]. Кроме того, представления о механизме каталитического превращения циклогексанола весьма противоречивы [1-3].

В данной работе представлены результаты исследования роли отмеченных факторов в формировании каталитической функции Cu-содержащих синтетических металлосиликатов со структурой сапонита и стивенсита по отношению к конверсии циклогексанола. Наряду с этим, предпринята попытка объяснения механизма этого процесса в присутствии указанных катализаторов.

Для их синтеза были использованы  $Na_2SiO_3$  (27 % масс.  $SiO_2$ ),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  или  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  [4]. В случае сапонита ( $Si^{4+}/Al^{3+}=26$ ) золь  $Al(OH)_4^-$  готовили растворением 5.19 ммоль  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в 28 см<sup>3</sup> 2.0 М NaOH, который затем постепенно прибавляли при интенсивном перемешивании к раствору 135 ммоль  $Na_2SiO_3$  в 75 см<sup>3</sup>  $H_2O$ . Эту смесь выдерживали 1 ч при 298 К без

## УР-7

перемешивания, суспендировали при перемешивании в  $600 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$  и нагревали до  $363 \text{ K}$ . После чего  $500 \text{ см}^3$  водного раствора, содержащего  $52.5 \text{ ммоль Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $9.56$  или  $52.5 \text{ ммоль Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $670 \text{ ммоль CO(NH}_2)_2$ , прибавляли к нагретой суспензии геля. Эту смесь выдерживали при постоянном перемешивании  $72 \text{ ч}$  при  $363 \text{ K}$ , затем твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили  $12 \text{ ч}$  при  $383 \text{ K}$ . Подобным образом синтезировали образцы стивенсита, исключая прибавление золя  $\text{Al(OH)}_4^-$  к раствору  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Приготовленные материалы охарактеризованы с помощью ряда физических методов и имеют слоистую структуру, аналогичную природным смектитам, удельную поверхность  $290\text{-}590 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , а также содержат  $\text{Cu}^{2+}$  в количестве  $18.9 - 21.6 \text{ масс. \%}$  при отношении  $\text{Zn}^{2+}(\text{Mg}^{2+})/\text{Cu}^{2+} = 1/1$  и  $1.9\text{-}2.2 \text{ масс. \%}$  при  $\text{Zn}^{2+}(\text{Mg}^{2+})/\text{Cu}^{2+} = 10/1$ , соответственно.

Каталитические тесты: проточный реактор, реакционная смесь -  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}/\text{Ar} = 10/90 \text{ об.}\%$ , объемная скорость -  $30 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ , хроматографический анализ продуктов реакции (Цвет 500М, колонка  $2 \text{ м}$ , фаза FFAP, ПИД), температура  $463$  и  $493 \text{ K}$ . Катализаторы активировали прогревом при  $623 \text{ K}$ ,  $1 \text{ ч}$  в токе  $\text{Ar}$ ,  $30 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ , а в ряде случаев восстановлением в смеси  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $50 \text{ \% об. H}_2$ ) при  $573 \text{ K}$ .

Показано, что исследованные материалы обладают значительной активностью: производительность по циклогексанону составляет  $0.5\text{-}0.7 \text{ моль г}^{-1}\text{ч}^{-1}$  при степени превращения спирта -  $70\text{-}80 \text{ \%}$ . При этом  $\text{Cu}^+(\text{Cu}^0)$  и кислотно-основные пары выполняют роль активных центров, ответственных за дегидрирующую и дегидратирующую функции катализаторов. Эти центры трансформируются в ходе реакции, на что указывает рост активности и изменение селективности катализаторов в начальный период реакции. В результате воздействия водорода, образовавшегося при дегидрировании спирта, часть катионов  $\text{Cu}^{2+}$  изменяет свою степень окисления до моно- и нуль-валентного состояния (рис. 1). Одновременно изменяется баланс между кислотными и основными центрами. Вода – продукт дегидратации  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  - сорбируется на центрах Льюиса ( $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ , локализованные в октаэдрической сетке), в результате чего возрастает основная сила соседних атомов кислорода решетки [5]. На это указывает рост селективности по  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  при более низкой температуре реакции, вклад адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$ , при которой является более значительным. Повышенная дегидратирующая активность сапонитов вызвана наличием сильных кислотных центров Бренстеда ( $=\text{Al-OH-Si}\equiv$  в тетраэдрических сетках). Катионы щелочных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  или  $\text{Cs}^+$ ), локализованные в межслоевом пространстве этих материалов, также оказывают влияние на баланс между силой кислотных и

основных центров.  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , расположенные по соседству с катионами  $Cu^{2+}$  в октаэдрических сетках, влияют на процесс восстановления последних, тем самым определяя величину отношения  $Cu^{1+}-Cu^0$  [1]. Более высокая селективность по кетону наблюдается для образцов, содержащих магний. Предварительная обработка катализаторов в атмосфере  $H_2$  вызывает увеличение выхода фенола, при этом их селективность по  $C_6H_{10}O$  изменяется незначительно. Это свидетельствует о том, что процесс ароматизации протекает, главным образом, на активных центрах, сформированных нуль-валентной медью [1].

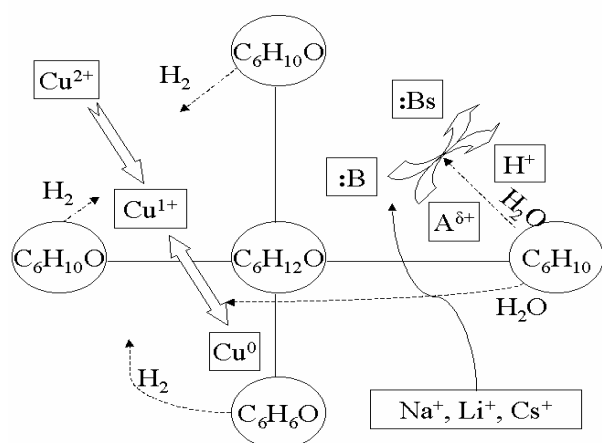


Рис. 1. Трансформация активных центров катализаторов и упрощенный механизм конверсии  $C_6H_{12}O$

Исходя из изложенного, механизм конверсии циклогексанола в присутствии использованных катализаторов можно представить следующим образом. При адсорбции  $C_6H_{12}O$  происходит взаимодействие неподеленной электронной пары кислорода молекулы спирта с центром Льюиса ( $A^{\delta+}$ ), в результате чего образуется поверхностный интермедиат алкоолятного типа. Взаимодействие молекулы спирта с донором протона (Центр Бренстеда) приводит к формированию адсорбированного оксониевого катиона. В зависимости от основной силы кислорода решетки и силы донорно-акцепторной связи в интермедиате дальнейшее его превращение протекает различным образом. При разрыве связи  $C_{\alpha}-O$  возможно образование карбокатиона, вследствие последующего депротонирования которого на основном центре ( $:B$ ) образуется  $C_6H_{10}$ . Формирование кетона из алкоолятного комплекса протекает путем элиминирования  $\alpha$ -протона, чему благоприятствует присутствие сильного основного центра ( $:Bs$ ). Ароматизация  $C_6H_{12}O$ , приводящая к образованию фенола, осуществляется благодаря возможному образованию комплекса молекулы спирта с d-орбиталями  $Cu^0$ .

#### Литература:

- 1 V. Fridman, A. Davydov, K. Titievsky, J. Catal., 222(2) (2004) 545.
- 2 F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, et al., Appl. Catal. A: General., 243 (2003) 93.
- 3 D. Martin, D. Duprez, J. Mol. Catal. A: Chem. 118 (1997) 113.
- 4 M. Sychev, R. Prihod'ko, et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 143 (2002) 257.
- 5 H. Kawakami, S. Yoshida, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 (1984) 921.

**Ni(II) COMPLEXES – EFFICIENT CATALYSTS FOR SELECTIVE ARYLTHIOLS ADDITION TO ALKYNES**

**Orlov N.V., Ananikov V.P., Beletskaya I.P.<sup>1</sup>**

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia  
 E-mail: val@ioc.ac.ru

**КОМПЛЕКСЫ Ni(II) – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ АРИЛТИОЛОВ К АЛКИНАМ**

**Орлов Н.В., Анаников В.П., Белецкая И.П.<sup>1</sup>**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
 Химический факультет, Москва  
 E-mail: val@ioc.ac.ru

Катализируемое комплексами переходных металлов присоединение молекул со связью элемент-водород к непредельным углеводородам является эффективным методом синтеза функционально замещенных производных с хорошими выходами и селективностью [1, 2].

Потенциал металлокомплексного катализа в региоселективном синтезе винилсульфидов был впервые продемонстрирован на примере Pd(OAc)<sub>2</sub> [3, 4]. Оказалось, что данную реакцию можно провести на менее распространенных в металлокомплексном катализе никелевых катализаторах [5], которые позволяют получить продукт присоединения по правилу Марковникова с хорошими выходами и селективностью. Недавно мы обнаружили, что при проведении реакции без растворителя комплексы Ni(II) являются эффективными катализаторами селективного образования винилсульфидов в очень мягких условиях (схема 1).

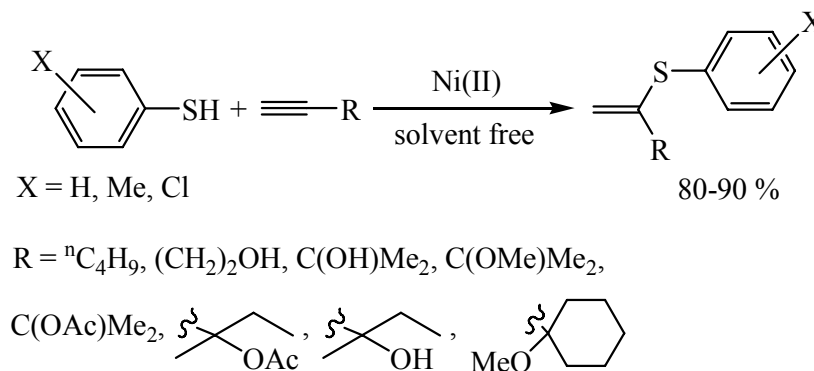


Схема 1.

Разработана препаративная методика синтеза винилсульфидов, позволяющая получать целевые продукты с выходами 80-90 % в количестве 0,5 – 50 г.

Предполагаемый механизм реакции включает замещение лиганда на первой стадии (I), приводящее к образованию биссульфидного комплекса никеля. Затем следует внедрение алкина по связи Ni-S (II). Протонолиз винилникелевого комплекса на заключительной стадии (III) приводит к образованию продукта реакции и регенерации комплекса никеля (схема 2).

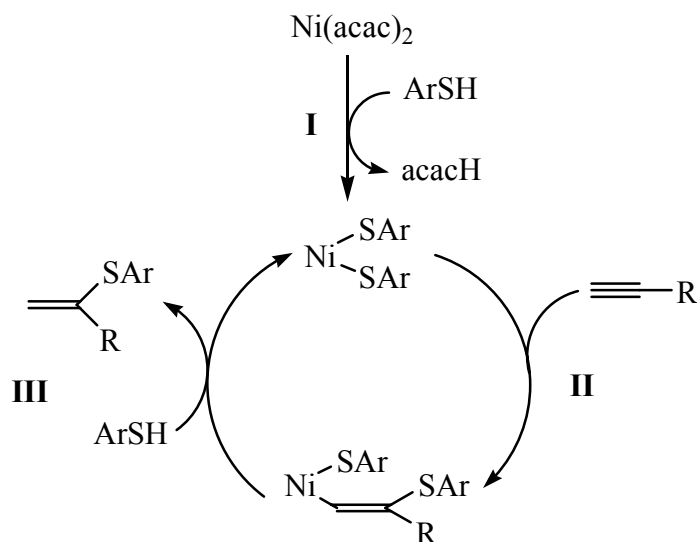


Схема 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32501).

## Литература:

- 1 Alonso, F.; Beletskaya, I.P.; Yus, M. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 3079
- 2 Beller, M.; Seayad, J.; Tillack, A.; Jiao, H.; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 3368
- 3 Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Sato, K.-I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5902
- 4 Ogawa, T. Ikeda, K. Kimura, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5108
- 5 V.P. Ananikov, D.A. Malyshev, I.P. Beletskaya, G.G. Aleksandrov, I.L. Eremenko, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, in press

УР-9

## SYNTHESIS OF NANOSIZED ZnO/MgO SYSTEMS AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES

**Slobodyanyuk I.O., Didenko O.Z.**

L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry NAS Ukraine, Kiev, Ukraine

E-mail: anikira@yandex.ru

## СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ ZnO/MgO И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Слободянюк И.О., О.З. Диденко**

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: anikira@yandex.ru

Фундаментальной проблемой в катализе являются связанные с наночастицами размерные эффекты. По сравнению с массивными твердыми телами в наночастицах изменяются параметры кристаллической решетки, атомная динамика, тепловые, магнитные, оптические, адсорбционные, электрохимические и каталитические свойства. Именно изменение структуры поверхности и электронных свойств, в первую очередь, определяют особенности взаимодействия реагентов с поверхностью активного компонента, природу и реакционную способность адсорбированных частиц и, в конечном итоге, активность и селективность наносистем в гетерогенном катализе.

Необходимым условием высокой активности катализатора является большая удельная поверхность активного компонента в нем. Для выполнения этого условия чаще всего активный компонент наносят на пористый носитель. Для изучения каталитических свойств наноразмерных частиц нами были синтезированы катализаторы, содержащие наноразмерные частицы активного компонента оксида цинка, нанесенные на поверхность пористой матрицы оксида магния. Существенным недостатком традиционного метода приготовления катализаторов пропиткой носителя раствором соли активного компонента является отсутствие возможности контроля и варьирования размера синтезированных наночастиц при условии сохранения химического состава катализатора. Нами предложен способ приготовления катализаторов одинакового химического состава (1 % Zn) с разным размером наночастиц ZnO. Метод основан на осаждении коллоидных наночастиц ZnO на носитель MgO. Коллоидные наночастицы ZnO были получены смешением изопропанольных растворов ацетата цинка и гидроксида натрия. Скорость роста и



размер наночастиц ZnO зависят от растворителя, концентрации реагентов, температуры проведения реакции. Варьируя продолжительность роста коллоидных частичек и их осаждения на носитель, возможно получение систем ZnO/MgO постоянного химического состава с разным размером частичек активного компонента. Методом осаждения были получены образцы, содержащие наночастицы ZnO диаметром  $7-10 \pm 0.2$  нм.

Размеры частиц ZnO, нанесенных на MgO, были оценены с помощью метода диффузного отражения. Наноразмерные характеристики катализаторов установлены исходя из величины «голубого смещения» в электронных спектрах диффузного отражения.

Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в реакции окисления монооксида углерода, которая является модельной для изучения закономерностей гетерогенного катализа. Катализаторы тестировали в интервале температур 200-620 °С в газовой смеси состава: 2% CO, 20% O<sub>2</sub>, 78% He. Скорость потока газовой смеси – 100 мл/мин. Анализ исходных веществ и продуктов реакции (CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) производили при помощи хроматографа ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности.

Для сравнения также были исследованы каталитические свойства катализаторов, приготовленных методом пропитки. В пропиточных катализаторах размер частиц активного компонента определяется его концентрацией. При изменении концентрации цинка от 1 до 10 % размер частиц ZnO находился в интервале (8-11)  $\pm 0.2$  нм. Установлено, что катализаторы, приготовленные осаждением предварительно сформированных наночастиц ZnO являются более активными по сравнению с пропиточными образцами, которые содержат 1 и даже 5 % Zn.

Таким образом, увеличение размера наночастиц ZnO приводит к уменьшению их активности независимо от способа приготовления катализатора и его состава. При этом для катализаторов, содержащих наночастицы ZnO, размер которых меньше 8 нм (область проявления квантово-размерных эффектов), именно размер наночастиц активного компонента, а не его концентрация, является фактором, определяющим изменение реакционной способности катализатора.

**XPS STUDY OF OXYGEN ADSORPTION ON THE GOLD POLYCRYSTALLINE SURFACE FROM THE GAS MIXTURES**

**Stadnichenko A.I., Boronin A.I., Koscheev S.V.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: stad@catalysis.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЗОЛОТА**

**Стадниченко А.И., Боронин А.И., Кошечев С.В.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: stad@catalysis.ru

Катализаторы на основе нанокластеров золота, нанесенных на оксиды, применяются в ряде важных каталитических реакций полного и парциального окисления [1]. Не смотря на то, что методы синтеза и каталитические исследования золотых катализаторов бурно развиваются последние 15 лет, практически нет данных о том, какие формы кислорода на золоте дают высокую каталитическую активность. Наибольшая активность золотых катализаторов наблюдается при нанесении наноразмерного золота на оксидные носители, однако в системах Au/MeO<sub>x</sub> по методическим причинам достаточно сложно проводить фундаментальные физико-химические исследования природы и свойств адсорбционных форм кислорода.

В этих исследованиях обычно используются образцы массивного металла. Однако, в связи с инертностью золота к адсорбции O<sub>2</sub>, приходится решать проблему получения адсорбированного кислорода с помощью различных методов. Ранее нами использовался метод микроволновой активации кислорода в газовой фазе. Данный метод позволяет формировать на поверхности массивного золота толстые пленки оксида, однако для получения адсорбированных форм кислорода на поверхности металлического золота без интенсивного окисления поверхностных слоев он не применим. В данной работе нами проведено исследование возможности получения и изучения адсорбированного кислорода на поверхности массивного золота с помощью обработок поверхности реактивными газами и газовыми смесями (NO<sub>2</sub>, NO+O<sub>2</sub>, CO+O<sub>2</sub>).

Эксперименты были проведены на электронном спектрометре «VG ESCALAB HP» на поликристаллической фольге чистотой 99,99 %. В ходе экспериментов поверхность

фольги очищалась с помощью ионного травления и термического отжига при 800 К так, что на уровне чувствительности метода РФЭС примесей и загрязнений на поверхности золота не наблюдалось. Поверхность золотой фольги обрабатывалась газовыми смесями в камере предварительной подготовки образцов с варьированием парциальных давлений газов, экспозиции и температуры фольги. Газовые смеси формировались методом напуска фиксированных количеств чистых газов через накатели. Электронный спектрометр был откалиброван по эталонным линиям Au4f ( $E_{св} = 84.0$  эВ) и Cu2p ( $E_{св} = 932.7$  эВ). Запись спектров РФЭС производилась в режиме постоянной энергии пропускания (HV) анализатора. Регистрация прецизионных спектров линий Au4f, O1s, C1s и N1s проводилась с шагом по энергии 0.1 эВ с HV = 20 эВ, что обеспечивало необходимое разрешение. Расчет концентрации атомов азота и кислорода на поверхности проводился по стандартным методикам, описанным в литературе.

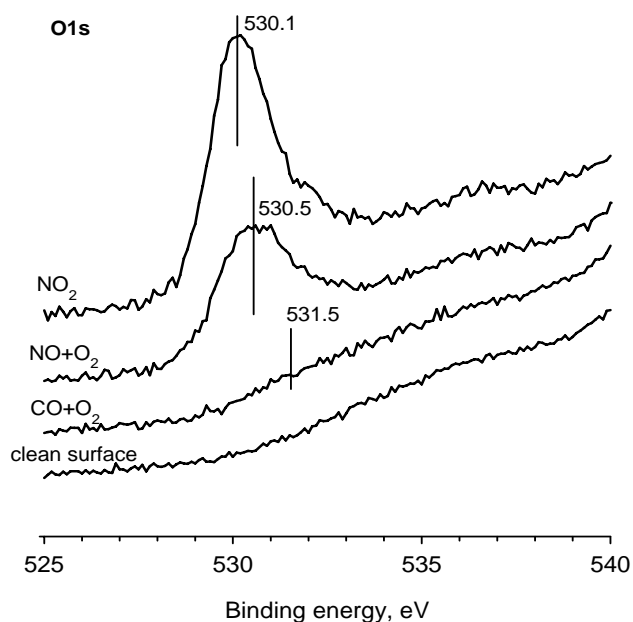
В ходе экспериментов было установлено, что в случае воздействия чистых газов O<sub>2</sub> или CO в диапазоне давлений от 1 - 10<sup>4</sup> Па при комнатной температуре при всех использованных экспозициях адсорбции газов на поверхности не наблюдается. В случае воздействия NO была обнаружена адсорбция оксида азота при температуре 300 К. Увеличение давления NO и времени воздействия не приводит к увеличению количеств кислорода и азота на поверхности массивного золота. Анализ фотоэлектронных спектров показывает, что стехиометрия азот/кислород составляет 1:1, откуда сделан вывод о том, что оксид азота сорбируется без диссоциации.

Фотоэлектронные спектры Au4f и O1s после обработки поверхности газовыми смесями NO+O<sub>2</sub> и CO+O<sub>2</sub> указывают на наличие адсорбции на поверхности золота углерода, кислорода и азота. В случае воздействия на поверхность массивного золота газовых смесей NO+O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> на поверхности золота наблюдается возникновение линий как кислорода, так и азота. Отношение концентраций кислорода и азота на поверхности в этом случае больше единицы, при этом наблюдается сложная форма линии O1s. На основании этих данных можно утвердительно говорить о наличии диссоциативной адсорбции NO и NO<sub>2</sub> из газовых смесей и об образовании диссоциированной формы кислорода O<sub>адс</sub> (рис. 1). Используя процедуру разложения спектров на компоненты, были вычленены компоненты спектра O1s, относящиеся к адсорбированному кислороду на поверхности золота.

В случае газовых смесей состава CO+O<sub>2</sub> на поверхности золота наблюдалось возникновение малых, но детектируемых методом РФЭС, количеств кислорода (рис. 1)

## УР-10

и аморфного углерода. Это факт позволяет сделать вывод о том, что газовые смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  также активны при взаимодействии с поверхностью массивного золота. В работе обсуждаются возможные реакционные пути взаимодействия газовых смесей и генерации адсорбированного кислорода на поверхности золота.



*Рисунок 1. Спектры O1s поверхности массивного золота после нескольких циклов очистки, а также после воздействия газовых смесей различного состава ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}+\text{O}_2$ ,  $\text{CO}+\text{O}_2$ ).*

Таким образом, в работе установлено, что взаимодействие  $\text{NO}_2$  и смесей ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}+\text{O}_2$ ,  $\text{CO}+\text{O}_2$ ) с поверхностью золота приводит к образованию хемосорбированных атомарных форм кислорода (рис.1). ТПД эксперименты с применением динамического варианта РФЭС указывают на то, что при воздействии  $\text{NO}_2$  на поверхности золота образуется легкосвязанная форма кислорода с температурой десорбции 400 К. Предполагается, что данная форма может играть существенную роль в низкотемпературных реакциях окисления на золотых нанесенных катализаторах.

### References:

Masatake Haruta, Masakazu Daté // Applied Catalysis A: General 222 (2001) 427.

**STUDIES OF SELECTIVE HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS WITH  
“*IN SITU*” CATALYST POTENTIAL MEASUREMENTS**

**Tokarev A.V.<sup>1,2</sup>, Murzina E.V.<sup>1</sup>, Kustov L.M.<sup>2</sup>, Kuusisto J.<sup>1</sup>, Mikkola J.-P.<sup>1</sup>,  
Murzin D.Yu.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, FIN-20500, Turku/Åbo, Finland

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: dmurzin@abo.fi

**ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КАТАЛИЗАТОРА “*IN SITU*” ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
СЕЛЕКТИВНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Токарев А.В.<sup>1,2</sup>, Мурзина Е.В.<sup>1</sup>, Кустов Л.М.<sup>2</sup>, Куусисто Ю.<sup>1</sup>, Миккола Ю.-П.<sup>1</sup>,  
Мурзин Д.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Университет Або Академи, Турку, Финляндия

<sup>2</sup>Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва

E-mail: dmurzin@abo.fi

In the present study lactose oxidation was chosen as a model reaction. The kinetics of three phase heterogeneous catalytic oxidation was studied under “*in situ*” catalyst potential measurements, which is a function on all types of species adsorbed on the surface. Dependence of potential on time was measured at different conditions (pH, T, p(O<sub>2</sub>)), over different noble metals supported on various materials. Influence of reaction conditions as well as catalyst properties was related to transient behavior of electrochemical potential.

Измерение потенциала, даёт возможность исследовать состояние катализатора “*in situ*”, т.е. в момент протекания реакции. Когда органическая реакция проводится с гетерогенными катализаторами в присутствии полярного растворителя, на поверхности металла образуется двойной электрический слой (ДЭС). Заряд частиц в ДЭС уравнивается противоположным зарядом металла, который и определяет электрический потенциал катализатора. Этот потенциал связан с природой и концентрацией адсорбированных частиц на поверхности (водород, кислород, субстрат, продукты). При протекании химической реакции состав ДЭС изменяется, и это находит отражение в зависимости потенциала от времени.

Измерение потенциала проводилось в специально сконструированном качающемся реакторе. Данный реактор позволяет проводить эксперименты при повышенных давлениях, непрерывно измерять потенциал катализатора и pH реакционной смеси, а

## УР-11

также поддерживать постоянное значение pH с помощью автоматического титратора. Качающиеся реакторы традиционно используются в опытах с измерением потенциала катализатора [1]. Основным преимуществом такого реактора является хорошее перемешивание реакционной смеси, что приводит к отсутствию застойных зон и улучшенному переносу реагентов из газовой фазы в жидкость [2].

В качестве электрода коллектора использовалась электрически изолированная внутренняя поверхность реактора, выполненная из нержавеющей стали аналогично [3]. Частицы катализатора, взвешенные в перемешиваемом растворе, сталкиваясь со стенками реактора сообщают им свой электрохимический потенциал, который затем измеряется относительно хлорсеребряного электрода. Окисление лактозы было исследовано в водном растворе при температурах от 50 до 70 °С и значениях pH от 7 до 9. Постоянный состав газовой фазы над реакционной смесью поддерживался за счёт непрерывного потока смеси азота и кислорода через реактор.

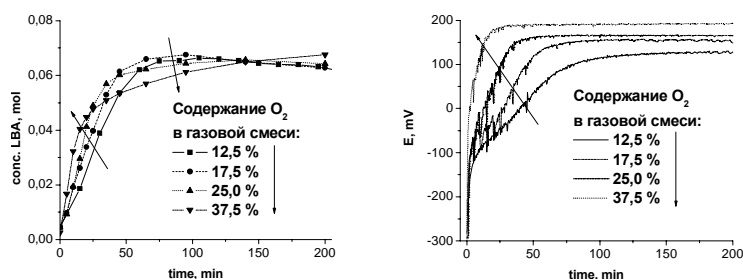
Кислород и водород обладают способностью к хемосорбции на поверхности металлов платиновой группы. Монослойное покрытие поверхности атомами водорода или кислорода соответствует двум противоположным состояниям поверхности: восстановленному и окисленному. Этим состояниям соответствуют крайние значения потенциала катализатора. Все остальные покрытия поверхности участвующими в реакции частицами будут характеризоваться промежуточными значениями потенциала.

Потенциал катализатора можно представить как результат конкуренции двух процессов: адсорбции кислорода и его потребления в химической реакции. По мере окисления лактозы происходит замедление реакции и накопление не прореагировавшего кислорода на поверхности. Важным следствием высоких степеней заполнения поверхности кислородом является дефицит мест для адсорбции новых молекул лактозы из раствора. Подобное явление называется кислородным отравлением катализатора [4]. Данное явление можно проиллюстрировать результатами серии экспериментов с разным содержанием кислорода в газовой фазе над раствором (Рис. 1).

Перед началом эксперимента реактор содержит предвосстановленный катализатор и лактозу. Реакция начинается при переключении тока азота на азотно-кислородную смесь. В начальный момент скорость реакции пропорциональна содержанию кислорода в смеси. Однако уже через 50 минут реакция в присутствии наибольшего парциального давления кислорода становится самой медленной (Рис. 1 а). Из зависимости потенциала от времени (Рис. 1 б) следует, что чем выше парциальное давление кислорода, тем

быстрее потенциал достигнет максимального значения, соответствующего отравлению поверхности кислородом.

**Рисунок 1.** Окисление лактозы при разном парциальном давлении кислорода:



а) кинетика образования лактобионовой кислоты,  
б) зависимость потенциала катализатора от времени.

## Выводы

Изменение потенциала катализатора при протекании химической реакции представляет собой динамический отклик на происходящие на поверхности процессы.

Найдено, что при заданных условиях можно однозначно связать значение потенциала и степень конверсии.

Для достаточно активных катализаторов наблюдается участок с линейной зависимостью потенциала от времени.

## Литература:

- [1] Д.В. Сокольский, В.А. Друзь, Введение в теорию гетерогенного катализа, М., Высш. Школа, 1981, с. 195.
- [2] D.Yu. Murzin, T. Salmi, Catalytic Kinetics, Elsevier, Amsterdam, 2005; D.Yu. Murzin, N.V. Kul'kova, M.I. Temkin, Kinet.katal. 33(1992) 728.
- [3] J. Pardillos-Guindent, S. Vidal, J. Court and P. Fouilloux, J.Catal., 155 (1995) 12.
- [4] T. Mallat, A. Baiker, Topics in catalysis 8 (1999) 115-124.

**WHEATHER THE ABILITY OF REVERSIBLE RED-OX TRANSFORMATION IS AN ESSENTIAL FEATURE OF METALLIC COPPER PROVIDING METHANOL SYNTHESIS?**

**Shtertser N.V., Minyukova T.P., Davydova L.P., Khassin A.A., J.C. van den Heuvel<sup>1</sup>, Yurieva T.M.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>University of Amsterdam, The Netherlands

E-mail: nat@catalysis.ru

**ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ СПОСОБНОСТЬ ОБРАТИМО ВОССТАНАВЛИВАТЬСЯ – ОКИСЛЯТЬСЯ НЕОБХОДИМОЙ ХАРАКТЕРИСТИКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ, ВЕДУЩЕЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА?**

**Штерцер Н.В., Минюкова Т.П., Плясова Л.М., Давыдова Л.П., Хасин А.А., И.К. ван ден Хьювел<sup>1</sup>, Юрьева Т.М.**

Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>1</sup>Университет Амстердама, Нидерланды

E-mail: nat@catalysis.ru

CuZnAl оксидные катализаторы высоко активны и селективны в реакции получения метанола из синтез-газа. Катализатор до восстановления представляет собой твердый раствор ионов меди и алюминия в анионно-модифицированном оксиде цинка. Восстановление катализатора приводит к образованию частиц металлической меди. Ранее было показано, что мягкое реокисление обеспечивает переход металлической меди в состояние  $\text{Cu}^{2+}$  и возвращение ионов в структуру анионно-модифицированного оксида цинка [1]. Вопрос, является ли способность обратимо восстанавливаться тем необходимым свойством, которое характеризует медь, активную в реакции синтеза метанола, представляется существенным для понимания механизма синтеза метанола.

CuZnSi оксидная система также известна своей высокой активностью в упомянутой реакции [2]. Нужно отметить высокую термическую устойчивость такого катализатора. Возможность обратимых окислительно-восстановительных превращений меди для этой системы ранее не исследовали. В настоящей работе мы представляем результаты такого исследования РФА *in situ* и *ex situ*, ТЭМ и магнитными методами.

Оксид кремния в присутствии катионов цинка образует слоистую структуру гидросиликата цинка типа цинксилита (стивенсита-Zn). Катионы меди способны замещать  $\text{Zn}^{2+}$  в структуре силиката [3]. При восстановлении CuZnSi образцов в потоке



водорода происходит образование фазы металлической меди. Это хорошо видно на дифрактограммах, полученных РФА *in-situ* (рис.1). При этом полосы, характерные для структуры цинксилита, в ходе восстановления при 523К сохраняются, но их интенсивность становится заметно ниже. Это свидетельствует о том, что восстанавливаются катионы меди, входящие в состав слоистого силиката.

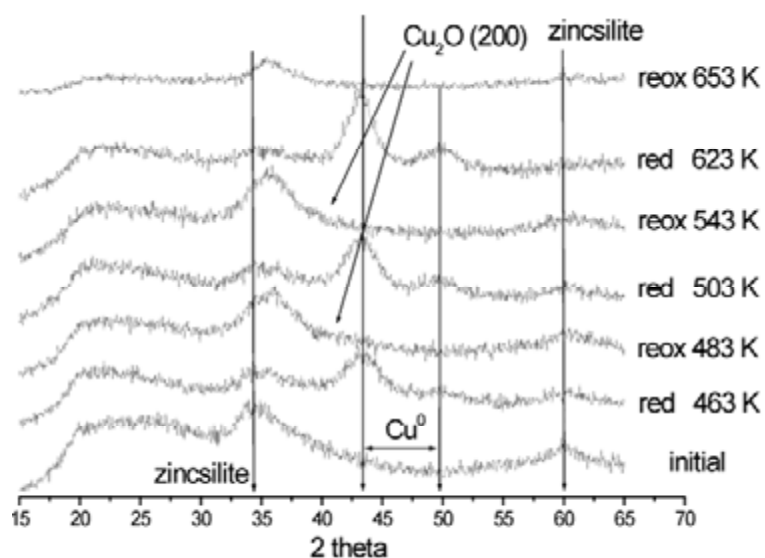


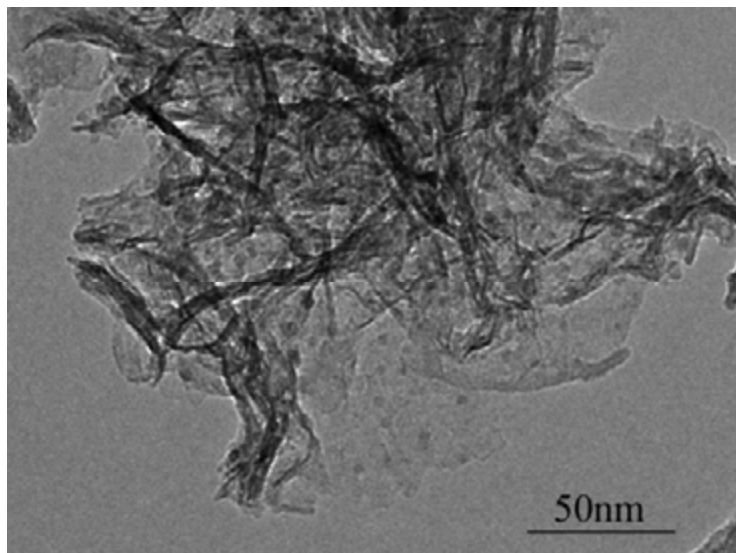
Рис. 1. Рентгенограммы, полученные при восстановлении / реокислении CuZnSi оксидного катализатора *in situ*

После реокисления линии металлической меди исчезают, линии фазы оксида меди CuO не появляются, а полоса при  $2\theta \sim 35^\circ$  восстанавливает свою интенсивность. Это может натолкнуть на мысль о возвращении ионов меди в структуру гидросиликата. Однако данные ТЭМ показывают, что после реокисления в образце присутствуют округлые частицы размером менее 10 нм, нехарактерные для слоистого гидросиликата (рис. 2). Полученные нами данные ТЭМ не достаточны для идентификации сохраняющейся после реокисления фазы. Предположение, что частицы могут относиться к фазе Cu<sub>2</sub>O, не противоречит данным РФА *in situ*, так как наиболее интенсивная линия [111] Cu<sub>2</sub>O и группа линий цинксилита лежат в одной области  $2\theta \sim 35^\circ$ . Более того, при реокислении происходит смещение и существенное изменение формы сложной полосы в области  $2\theta \sim 35^\circ$  на дифрактограмме слоистого гидросиликата. Одновременное появление гало в области  $2\theta \sim 42^\circ$  позволяет нам отнести обсуждаемое смещение к образованию в ходе реокисления дисперсной фазы Cu<sub>2</sub>O. Рентгенограммы образцов, подвергнутых последовательному восстановлению и реокислению *ex situ*, подтверждают это предположение.

Количественные оценки доли катионов меди Cu<sup>2+</sup> в структуре гидросиликата до и после реокисления, можно провести из данных по температурной зависимости магнитной восприимчивости образцов. Поскольку вклад в магнитную восприимчивость Cu-Zn-Si образцов вносят только парамагнитные ионы Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>), то в случае полного восстановления Cu<sup>2+</sup> до металла или катионов Cu<sup>+</sup>, образец будет диамагнитным. Вклад Cu<sup>2+</sup> в структуру индивидуального оксида CuO в магнитный момент образца также

## УР-12

пренебрежимо мал, так как этот оксид антиферромагнитен с  $T_N = 220$  К. Квадрат эффективного магнитного момента,  $\mu_{\text{eff}}$ , восстановленного (реокисленного) образца пропорционален количеству  $\text{Cu}^{2+}$  в структуре гидросиликата. Проведенные исследования серии восстановленных и реокисленных образцов показали, что  $\mu_{\text{eff}}$  значительно уменьшается при восстановлении образца, но затем после реокисления не изменяется или возрастает незначительно.



**Рис. 2.** Микрофотография Cu-Zn-Si оксидного катализатора после восстановления при 523 К и последующего реокисления при 543 К

Таким образом, проведенные нами исследования согласуются друг с другом в выводе о том, что высокая активность Cu-Zn-Si образцов в синтезе метанола не связана с возможностью обратимого восстановления катионов меди, так как для этой системы реокисление  $\text{Cu}^0$  не сопровождается возвращением катионов меди в исходное состояние в структуре гидросиликата.

Авторы благодарны В.И. Зайковскому, В.Н. Икорскому и Ю.Г. Шведенкову за выполнение исследований методом электронной микроскопии и магнитными методами. Работа выполнена при поддержке гранта NWO (047.015.004).

### Литература:

- 1 Yurieva T.M., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Minyukova T.P., Blik A., van den Heuvel J.C., Davydova L.P., Molina I.Yu., Demeshkina M.P., Khassin A.A., Batyrev E.D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2004) 6, 4522.
- 2 Poels E.K., Brands D.S. *Appl. Catal.* (2000) 191, 83.
- 3 Yurieva T.M., Minyukova T.P., Kustova G.N., Plyasova L.M., Krieger T.A., Demeshkina M.P., Zaikovskii V.I., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., *Mat. Res. Innovat.* (2001) 5, 74.

## CATALYTIC ACTIVITY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Au/TiO<sub>2</sub> SYSTEMS FOR CO OXIDATION

Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Ignaczak W.

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland  
E-mail: ekaczmarek78@interia.pl

Supported gold catalysts appear very active in carbon monoxide oxidation reaction. Despite of extensive research efforts still many problems are not fully resolved. The aim of this work was to find correlation between Au/TiO<sub>2</sub> catalysts activity and methods of their preparation (impregnation and deposition-precipitation), the influence of alkali ions additives, content of gold phase and temperature of calcination in air. The physico-chemical properties of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts were investigated by TPR, BET, XRD and catalytic activity methods.

The influence of preparation method for 1% Au/TiO<sub>2</sub> catalysts on CO conversion is presented in figure 1. Catalysts prepared by deposition-precipitation appeared much more active than those obtained by impregnation method. The activity of impregnated catalysts can be considerable improved by alkali doping. Titania itself shows also catalytic activity but in higher temperature range, above 400°C. The addition of potassium moves catalytic activity of support to much lower temperature of CO oxidation.

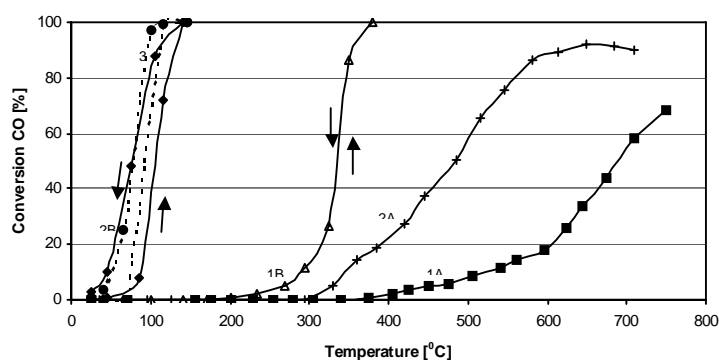


Figure 1. The influence of preparation method on CO conversion degree:

1A – TiO<sub>2</sub>, 1B – TiO<sub>2</sub> + 10% KOH, 2A – 1% Au/TiO<sub>2</sub> (impregnation),  
2B – 1% Au/TiO<sub>2</sub> (impregnation + 10% KOH), 3 – 1% Au/TiO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
(deposition-precipitation)

The influence of gold loading on CO conversion degree is presented in figure 2. The 1% Au/TiO<sub>2</sub> catalyst shows activity only above 300°C, whereas 2-10% Au/TiO<sub>2</sub> catalysts are active up to 100 °C.

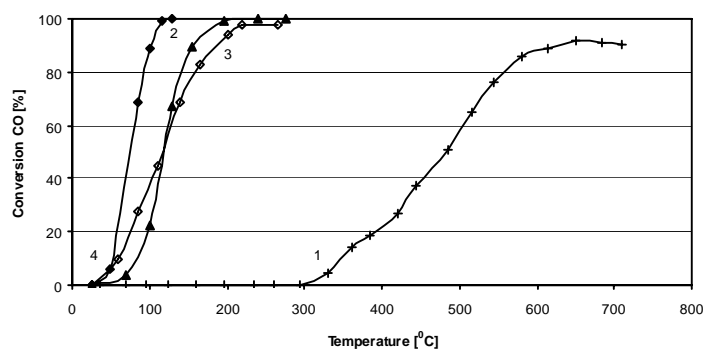


Figure 2. The influence of gold loading on CO conversion degree:

1 – 1% Au/TiO<sub>2</sub>, 2 – 2% Au/TiO<sub>2</sub>, 3 – 5% Au/TiO<sub>2</sub>, 4 – 10% Au/TiO<sub>2</sub>

The effect of calcination temperature in air on catalysts activity is depicted in figure 3. The higher treatment temperature the lower activity of catalyst is observed.

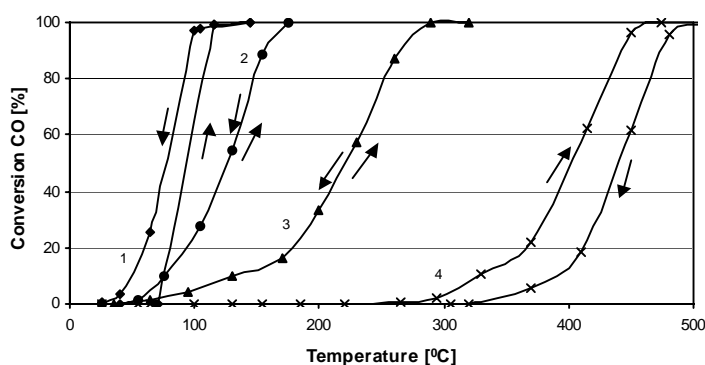


Figure 3. The influence of catalysts temperature of calcination in air on CO conversion:

1 – 60 C, 2 – 200 C, 3 – 400 C, 4 – 600 C

The influence of gold loading (1 – 10% Au) after their drying at 60°C and temperature of calcination (60 - 400 C) on TPR<sub>H2</sub> profiles for impregnated Au/TiO<sub>2</sub> catalysts are presented in figure 4A and 4B. The reduction of gold oxide phase takes place in rather narrow temperature range 80 - 140°C. Temperature of calcination higher than 200°C leads to gold oxide decomposition.

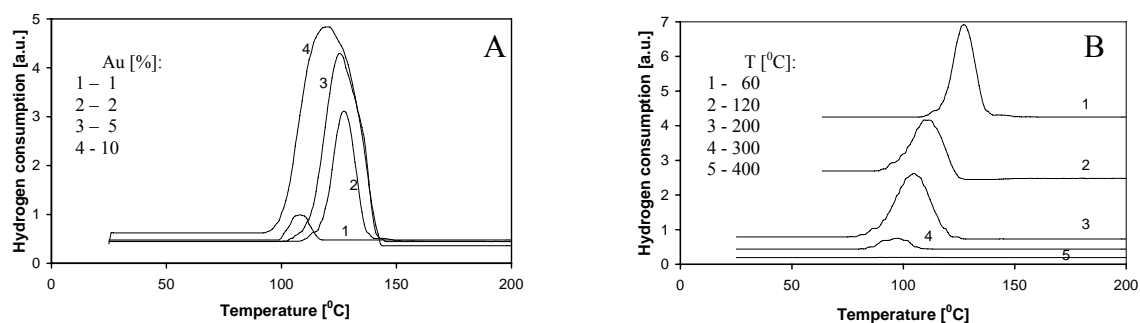


Figure 4. The influence of gold loading (A) and temperature of calcination (B) on TPR<sub>H2</sub> profiles for Au/TiO<sub>2</sub> catalysts.

## Conclusions

- The deposition-precipitation method for Au/TiO<sub>2</sub> catalysts leads to much more active catalysts than impregnation. The poorly active impregnated catalysts can be recovered by addition of potassium ions.
- The 1-10% Au/TiO<sub>2</sub> catalysts appear the most active after drying at 60 °C. The increase of calcination temperature leads to lower activity in CO oxidation.
- The increase of calcination temperature results in gradual decomposition and easier reducibility of supported gold oxide phase.

## Acknowledgements

*The financial support of this work by the Polish Scientific Research Council supports (Grant No. 4T09 146 25) is gratefully acknowledged.*

**Volume 1**  
**CONTENT**

<b>PLENARY LECTURES</b> .....	5
<b>PL-1</b> <b>Varfolomeyev S.D.</b> ENZYME CATALYTICAL SITES: BIOINFORMATICS, STRUCTURE AND MODES OF ACTION .....	7
<b>PL-2</b> <b>Mirodatos C., Sadykov V.A.</b> INVESTIGATION OF REDOX REACTIONS MECHANISM: POTENTIAL IMPACT ON CATALYST DESIGN. CASE STUDY OF HYDROGEN PRODUCTION AND PURIFICATION ON CERIA-BASED MATERIALS.....	9
<b>PL-3</b> <b>Damyanova S., Petrov L.</b> NOBLE METALS CONTAINING CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION .....	12
<b>PL-4</b> <b>Murzin D.Yu.</b> KINETICS AND MECHANISM OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO <sub>x</sub> WITH HYDROCARBONS UNDER LEAN CONDITIONS .....	14
<b>PL-5</b> <b>Hardacre C.</b> CATALYSIS IN IONIC LIQUIDS .....	15
<b>PL-6</b> <b>Koptug I.V.</b> MULTINUCLEAR NMR IMAGING IN CATALYTIC RESEARCH: RECENT DEVELOPMENTS AND FUTURE PROSPECTS .....	18
<b>KEYNOTE SECTIONAL LECTURES</b> .....	21
<b>Section I. Heterogeneous Catalysis of Redox Reactions</b>	
<b>KS-I-1</b> <b>Bell A.T.</b> THE EFFECTS OF ACTIVE SITE COMPOSITION AND STRUCTURE ON THE MECHANISM AND KINETICS OF HYDROCARBON OXIDATION.....	23
<b>KS-I-2</b> <b>Sinev M.Yu., Korchak V.N., Seshan K., Lefferts L.</b> C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> OLEFIN PRODUCTION PATHWAYS DURING PROPANE OXIDATION OVER Li/MgO CATALYSTS: CONTRIBUTION OF HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS FACTORS .....	25
<b>KS-I-3</b> <b>Gekhman A.E.</b> DILEMMA OF PEROXIDE OXIDATION: ONE OR TWO OXYGEN ATOMS TRANSFER.....	28
<b>KS-I-4</b> <b>Azatyany V.V.</b> CHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE AND HETEROGENEOUS DEVELOPMENT OF REACTION CHAINS IN THE PROCESSES OF CATALYTIC COMBUSTION .....	30
<b>KS-I-5</b> <b>Yablonsky G.S., Gleaves J.</b> TAP-APPROACH IN CATALYTIC MECHANISM REVEALING: "STATE-BY-STATE TRANSIENT SCREENING" .....	33

<b>KS-I-6</b>	<b><u>Zemlyanov D.</u>, Aszalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Han J., Ribeiro F.H., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klötzer B.</b>	
	MODERN UNDERSTANDING OF HETEROGENEOUS CATALYSIS: DOES THE BULK MATTER? <i>CO, METHANE AND ETHYLENE OXIDATION ON PALLADIUM</i> .....	34

<b>KS-I-7</b>	<b>Ismagilov Z.R.</b>	
	NEW ADVANCED CATALYSTS ON THE BASIS OF URANIUM OXIDES .....	37

## Section II. Acid-base Heterogeneous and Homogeneous Catalysis

<b>KS-II-1</b>	<b>Koldobskii G.I.</b>	
	PHASE TRANSFER CATALYSIS IN THE CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS.....	38

<b>KS-II-2</b>	<b>Kozhevnikov I.V.</b>	
	SUSTAINABLE HETEROGENEOUS ACID CATALYSIS BY HETEROPOLY ACIDS .....	40

<b>KS-II-3</b>	<b>Tundo P.</b>	
	BASE AND ACIDIC CATALYSIS IN DIMETHYL CARBONATE CHEMISTRY .....	42

<b>KS-II-4</b>	<b>Ivanchev S.S.</b>	
	KINETIC FEATURES AND MECHANISM OF ETHYLENE POLYMERIZATION USING POSTMETALLOCENE CATALYST SYSTEMS.....	43

<b>KS-II-5</b>	<b>Monakov Yu.B., Spivak S.I.</b>	
	THE INVERSE PROBLEMS OF CHEMICAL KINETICS AND MULTICENTRALITY OF ION-COORDINATED CATALYTIC SYSTEMS FOR DIENE POLYMERIZATION.....	46

<b>KS-II-6</b>	<b>Talsi E.P., Bryliakov K.P., Bochmann M., Semikolenova N.V., Zakharov V.A.</b>	
	KEY INTERMEDIATES OF METALLOCENES AND POST-METALLOCENES CATALYZED OLEFIN POLYMERIZATION .....	48

## Section III. Methods of Investigation of the Mechanism of Catalytic Reactions

<b>KS-III-1</b>	<b>Kazansky V.B.</b>	
	INTENSITY OF IR-ADSORPTION BANDS OF STRETCHING VIBRATIONS - NEW SPECTRAL CRITERIUM OF CHEMICAL ACTIVATION OF ADSORBED MOLECULES IN HETEROGENEOUS ACID- AND ACID-BASE CATALYSIS.....	51

<b>KS-III-2</b>	<b>Bukhtiyarov V.I.</b>	
	APPLICATION OF SURFACE SCIENCE PHYSICAL METHODS FOR <i>IN SITU</i> INVESTIGATIONS OF MECHANISMS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS .....	53

<b>KS-III-3</b>	<b>Matyshak V.A.</b>	
	ON THE REGULARITIES OF THE PROCEEDING OF SURFACE STEPS IN A CATALYTIC REACTION.....	57

<b>KS-III-4</b>	<b>Tsyganenko A.A.</b>	
	ADVANCES IN FTIR STUDIES FOR CATALYSIS .....	60

<b>KS-III-5 Kukushkin S.A.</b> MECHANISMS OF FORMATION OF CATALYTIC NANOSTRUCTURES AND THEIR EVOLUTION UNDER INFLUENCE OF CHEMICAL, PHYSICAL AND MECHANICAL FACTORS .....	62
<b>KS-III-6 Stepanov A.G., Parmon V.N., Freude D.</b> IN SITU NMR SPECTROSCOPY IN HETEROGENEOUS CATALYSIS. KINETIC STUDIES OF REACTION MECHANISMS .....	64
<b>KS-III-7 Witko M.</b> CAN QUANTUM CHEMISTRY HELP TO TAYLOR A CATALYST FOR A PARTICULAR REACTION? .....	65
<b>ORAL PRESENTATIONS</b> .....	67
<b>Section I. Heterogeneous Catalysis of Redox Reactions</b>	
<b>OP-I-1 Ananiev A.V.</b> MECHANISMS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC PROCESSES IN AQUEOUS MEDIA AND ROLE OF PLATINUM GROUP METALS FOR REDOX CATALYSIS .....	69
<b>OP-I-2 Breveva N.V., Zhavoronkova K.N.</b> STUDY OF THE CO INTERACTION WITH THE SURFACE OF OXIDE CATALYSTS BY ISOTOPE EXCHANGE METHOD .....	70
<b>OP-I-3 Itkulova Sh.S., Zakumbaeva G.D., Brodskii A.R., Yaskevich V.I., Kildibekova G.</b> CARBON OXIDE HYDROGENATION OVER Fe-Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYSTS .....	73
<b>OP-I-4 Kolyagin Yu.G., Ordonsky V.V., Fajula F., Ivanova I.I.</b> MECHANISMS OF ALKANE TRANSFORMATION OVER Zn-CONTAINING ZEOLITES ACCORDING TO KINETIC AND SPECTROSCOPIC DATA .....	76
<b>OP-I-5 Konuspaev S.R., Kadirbekov K.A., Sarsekova A.T., Nurbaeva R.K., Koscheev S.V., Salanov A.N., Zaikovskii V.I.</b> IRON EFFECT UPON ALKANES CRACKING OVER MODIFIED NATURAL ZEOLITES .....	79
<b>OP-I-6 Kumar N., Agullo J., Berenguer D., Gomez A., Marcilla A., Salmi T., Murzin Yu.D.</b> CATALYTIC PYROLYSIS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE OVER MICROPOROUS AND MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES .....	82
<b>OP-I-7 Lapidus A.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Tishkova L.A., Mishenkova T.N.</b> MECHANISM OF CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER COPPER AND NICKEL CATALYSTS .....	84



<b>OP-I-8</b>	<b>Magaev O.V., Fedotova M.P., Malysheva M.A., Knyazev A.S., Stadnichenko A.I., Boronin A.I., Izaak T.I., Vodyankina O.V., Kurina L.N.</b>	
	NOVEL WAY TO THE SYNTHESIS OF THE HIGHLY EFFICIENT OXIDATIVE CATALYSTS BY Ag AND Au NANOPARTICLES IMMOBILIZATION IN SOL-GEL SILICATE MATRIXES .....	87
<b>OP-I-9</b>	<b>Palcheva R., <u>Spojakina A.</u>, Petrov L.</b>	
	NICKEL EFFECT ON COMPONENTS STATE AND HDS ACTIVITY IN ALUMINA SUPPORTED HETEROPOLYTUNGSTATES .....	90
<b>OP-I-10</b>	<b>Preis S., Kallas J., Kachina A., Kuznetsova E., Kozlov D., Vorontsov A.</b>	
	CATALYTIC ABATEMENT OF LIQUID AND GASEOUS INDUSTRIAL POLLUTANTS: THE TRANSBOUNDARY CO-OPERATION EXPERIENCE .....	92
<b>OP-I-11</b>	<b><u>Serov Y.M.</u>, Nikonorova E.V., Sheshko T.F.</b>	
	HYDROGENATION OF CARBON OXIDES MIXTURE AT ATMOSPHERIC PRESSURE.....	96
<b>OP-I-12</b>	<b><u>Startsev A.N.</u>, Zakharov I.I., Voroshina O.V., Pashigreva A.V., Bauman Yu.I., Plyasova L.M., Parmon V.N.</b>	
	MOLECULAR MECHANISM OF THE LOW TEMPERATURE DECOMPOSITION OF HYDROGEN SULFIDE INTO HYDROGEN AND ELEMENTAL SULFUR: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL EVIDENCE.....	99
<b>OP-I-13</b>	<b>Sulman E., <u>Matveeva V.</u>, Sulman M., Doluda V., Demidenko G., Ankudinova T., Sidorov A., Bronstein L., Valetsky P.</b>	
	MECHANISMS OF THE REDOX REACTIONS OVER HETEROGENEOUS NANOCATALYSTS.....	102
<b>OP-I-14</b>	<b>Chesnokov V.V., Prosvirin I.P., Zaikovskii V.I., Soshnikov I.E.</b>	
	INFLUENCE OF TYPE OF THE FILAMENT CARBON SUPPORT ON THE STATE OF THE ACTIVE COMPONENT AND CATALYTIC PROPERTIES OF Pd/C CATALYSTS IN SELECTIVE HYDROGENATION REACTIONS .....	104
<b>OP-I-15</b>	<b>Aouad S., Saab E., Abi-Aad E., <u>Aboukaïs A.</u></b>	
	SIMULTANEOUS PROPENE AND CARBON BLACK COMBUSTION OVER Ru/CeO <sub>2</sub> CATALYSTS. DEACTIVATION STUDY OF THE CATALYSTS.....	106
<b>OP-I-16</b>	<b><u>Borbáth I.</u>, Margitfalvi J.L., Hegedűs M., Szegedi A., Gőbölös S., Lázár K., Németh Z., and Vértés A.</b>	
	LOW TEMPERATURE CO OXIDATION OVER TIN-MODIFIED Pt/SiO <sub>2</sub> CATALYSTS.....	108
<b>OP-I-17</b>	<b>Dedov A.G., Ketsko V.A., <u>Loktev A.S.</u>, Kuznetsov N.T., Udaltsov D.A., Moiseev I.I.</b>	
	INFLUENCE OF THE LATTICE OXYGEN MOBILITY OF THE CATALYST ON THE REACTION OF ETHYLBENZENE OXIDATIVE DEHYDROGENATION.....	111
<b>OP-I-18</b>	<b>Oshanina I.V., <u>Bruk L.G.</u>, Grunina S.M., Kuz'micheva G.M., Kotareva I.A., Imbs P.A., Titov D.N., Khaidarova E.R., Temkin O.N.</b>	
	NEW CATALYST OF LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION FOR AIR PURIFICATION .....	113

<b>OP-I-19</b> <b><u>Pavlova S.N.</u>, Sazonova N.N., Sadykov V.A., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Gubanova E.L.</b>	
COMPARATIVE STUDY OF METHANE PARTIAL OXIDATION TO SYNTHESIS GAS OVER Pt-PROMOTED AND PURE LaNiO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> SUPPORTED ON THE CORUNDUM MONOLITH.....	115
<b>OP-I-20</b> <b><u>Pinaeva L.G.</u>, Sadovskaya E.M., Ivanova J.A., Prosvirin I.P., Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Mirodatos C.</b>	
EFFECT OF OXYGEN MOBILITY ON THE KINETICS OF METHANE CONVERSION TO THE PRODUCTS OF COMPLETE AND PARTIAL OXIDATION AT SHORT CONTACT TIMES .....	119
<b>OP-I-21</b> <b><u>Popova N.M.</u>, Salakhova R.Kh., Dossumov K., Tungatarova S.A., Sass A.S., Zheksenbaeva Z.T.</b>	
Ni-Cu-Cr CATALYST OF THE SELECTIVE OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS-GAS .....	122
<b>OP-I-22</b> <b>Rozovskii A.Ya., <u>Kipnis M.A.</u>, Volnina E.A., Lin G.I., Samokhin P.V.</b>	
SELECTIVE CO OXIDATION: REACTION FEATURE UNDER THE CONDITIONS OF CATALYST SURFACE IGNITION.....	125
<b>OP-I-23</b> <b><u>Slavinskaya E.M.</u>, Amosov Yu.I., Kuznezov P.N., Polukhina I.A., Stadnichenko A.I., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Boronin A.I., Noskov A.S.</b>	
THE INVESTIGATION OF PALLADIUM STATE IN Pd/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYSTS FOR CO OXIDATION.....	128
<b>OP-I-24</b> <b><u>Svntnikov P.V.</u>, Sukhe, Volkova G.G., Stadnichenko A.I., Gulyaev R.V., Belyaev V.D., Koscheev S.V., Boronin A.I., Sobyenin V.A.</b>	
CATALYTIC PERFORMANCE OF COPPER CERIUUM OXIDE SYSTEMS FOR THE REACTIONS OF METHANOL AND DIMETHYL ETHER STEAM REFORMING AND HYDROGEN PURIFICATION FROM CO .....	131
<b>OP-I-25</b> <b>Averyanov V.A., <u>Pakhomov N.A.</u>, Batashev S.A., Grudtsyn Yu.D., Melgunov M.S., Volodin A.M., Bedilo A.F., Klabunde K.J.</b>	
MECHANISMS OF METHANE CHLORINATION AND 1,2-DICHLOROETHANE DEHYDROCHLORINATION ON NANODISPERSED OXIDES MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AND TiO <sub>2</sub> .....	133
<b>OP-I-26</b> <b><u>Belokopytov Yu.V.</u>, Ivanov S.V., Gaevskaya T.A.</b>	
DEEP HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF CHLOROORGANIC COMPOUNDS .....	136
<b>OP-I-27</b> <b><u>Golubina E.V.</u>, Kachevsky S.A., Lokteva E.S., Lunin V.V.</b>	
INFLUENCE OF SECOND METAL ADDITION ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF Pd-CONTAINING CATALYSTS IN HYDRODECHLORINATION .....	139
<b>OP-I-28</b> <b><u>Kachevsky S.A.</u>, Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V.</b>	
ACTIVITY AND DEACTIVATION OF SUPPORTED ON ULTRADISPERSED DIAMOND Pd-CONTAINING CATALYSTS IN HYDRODECHLORINATION .....	141
<b>OP-I-29</b> <b><u>Rozanov V.N.</u>, Treger Yu.A.</b>	
MECHANISM OF THE METHANE OXYCHLORINATION. PRACTICAL RECOMMENDATIONS .....	144

<b>OP-I-30</b> <b>Rozdyalovskaya T.A., Chudinov A.N., <u>Chekryshkin Yu.S.</u>, Fyodorov A.A., Vnutskikh Zh.A.</b>	
THE MECHANISM OF CHLORINE GENERATION IN THE PROCESS OF OXIDATION OF CHLORINATED ORGANIC SUBSTANCES ON MOLTEN CATALYSTS.....	147
<b>OP-I-31</b> <b>Turakulova A.O., Korotkov A.V., Golubina E.V., <u>Lokteva E.S.</u></b>	
THE INFLUENCE OF STRONG METAL-OXIDE INTERACTION ON THE CATALYTIC PERFORMANCE OF Pd-ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SYSTEM IN CHLOROBENZENES HYDRODECHLORINATION .....	150
<b>OP-I-32</b> <b>Flid M.R.</b>	
SCIENTIFIC AND APPLIED ASPECTS OF THE ETHYLENE OXYCHLORINATION PROCESS ON THE CuCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYSTS .....	152
<b>OP-I-33</b> <b><u>Yandieva F.A.</u>, Tsodikov M.V., Kugel V.Ya., Kliger G. Yu., Gekhman A.E., Moiseev I.I.</b>	
CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF ALIPHATIC ALCOHOLS INTO VALUABLE COMPONENTS OF ENGINE FUELS .....	155
<b>OP-I-34</b> <b><u>Khassin A.A.</u>, Yurieva T.M., Kustova G.N., Minyukova T.P., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Anufrienko V.F., Parmon V.N.</b>	
STRONG METAL-SUPPORT INTERACTION IN THE NICKEL-CONTAINING PHYLLALUMOSILICATE CATALYSTS.....	157
<b>OP-I-35</b> <b><u>Khodakov A.Y.</u>, Fongarland P., Anfray J., Bremaud M., Jallais S., Peregryn B., Lermontov A.S., Pietrzyk S. and Schweich D.</b>	
METHODS TO STUDY THE KINETICS OF ELEMENTARY STEPS OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS ON COBALT CATALYSTS .....	160
<b>OP-I-36</b> <b>Golosman E.Z., Platonov O.I., <u>Saul O.P.</u>, Andreykov E.I., Efremov V.N., Tesakova G.M., Egorov M.A.</b>	
FEATURES OF CATALYSTS EMPLOYMENT FOR DECOMPOSITION OF AMMONIA FROM COKE GAS .....	163
<b>OP-I-37</b> <b>Zakirova A., <u>Burdeynaya T.</u>, Matyshak V., Tretyakov V., Lermontov A., Mastyunina T., Demichev T.</b>	
THE MECHANISM OF SELECTIVE NO <sub>x</sub> REDUCTION BY PROPANE OVER Ni-Cr-OXIDE CATALYST .....	166
<b>OP-I-38</b> <b><u>Mironyuk T.V.</u>, Boichuk T.M., Orlyk S.N.</b>	
ROLE OF REDOX- AND ACIDIC CENTERS OF MODIFIED ZIRCONIA AND ZEOLITE CATALYSTS IN SCR OF NITROGEN OXIDES (I, II) BY HYDROCARBONS .....	169
<b>OP-I-39</b> <b><u>Rudnev V.S.</u>, Boguta D.L., Kilin K.N., Yarovaya T.P., Nedorozov P.M.</b>	
ZIRCONIUM CONTAINING OXIDE LAYERS ON TITANIUM.....	172
<b>OP-I-40</b> <b><u>Simonov M.N.</u>, Simakova I.L., Demeshkina M.P., Minyukova T.P., Khassin A.A., Yurieva T.M.</b>	
STUDYING OF COPPER-CONTAINING CATALYST'S ACTIVITY IN LACTIC ACID HYDROGENATION.....	174

<b>OP-I-41</b> <u>Tsodikov M.V.</u> , Teplyakov V.V., Magsumov M.I., Bukhtenko O.V., Zhdanova T.N., Kozlovskii R.A., Moiseev I.I.	
CONVERSION OF C <sub>1</sub> SUBSTRATES CATALYZED BY GRADIENT-POROUS MEMBRANES .....	176

## Section II. Acid-base Heterogeneous and Homogeneous Catalysis

<b>OP-II-1</b> <u>Belkova N.V.</u> , Epstein L.M., Lledos A., Peruzzini M., Poli R., Shubina E.S.	
PROTON TRANSFER REACTIONS IN TRANSITION METAL HYDRIDE CHEMISTRY .....	179
<b>OP-II-2</b> <u>Gorodsky S.N.</u> , Bruk L.G., Temkin O.N.	
CRITICAL PHENOMENA IN THE DYNAMICS OF THE HOMOGENEOUS CATALYTIC PROCESSES .....	182
<b>OP-II-3</b> <u>Kuzmina R.I.</u> , <u>Afonin A.V.</u>	
RARE EARTH ELEMENTS IN THE PROCESSES OF ORGANIC SYNTHESIS .....	184
<b>OP-II-4</b> <u>Simonov A.N.</u> , <u>Matvienko L.G.</u> , <u>Pestunova O.P.</u> , <u>Parmon V.N.</u>	
THE INVESTIGATION OF AUTOCATALYTIC MECHANISM OF THE FORMOSE REACTION .....	188
<b>OP-II-5</b> <u>Skvortsov N.K.</u> , <u>de Vekki D.A.</u> , <u>Reznikov A.N.</u> , <u>Uvarov V.M.</u>	
STUDY OF THE MECHANISM OF CATALYTIC HYDROSILYLATION .....	191
<b>OP-II-6</b> <u>Torosyan G.H.</u> , <u>Aleksanyan A.R.</u> , <u>Isakov A.A.</u>	
MECHANISM OF PHENOL AND ANILINE ALKYLATION WITH METHANOL OVER MODIFIED ZSM-5 ZEOLITE .....	193
<b>OP-II-7</b> <u>Belykh L.B.</u> , <u>Skripov N.I.</u> , <u>Titova Yu.Yu.</u> , <u>Schmidt F.K.</u>	
MECHANISM OF FORMATION OF HYDROGENATION CATALYSTS BASED ON PALLADIUM PHOSPHINE COMPLEXES .....	195
<b>OP-II-8</b> <u>Gebauer-Henke E.</u> , <u>Rynkowski J.</u>	
CATALYTIC AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Pt/ $\alpha$ -GEO <sub>2</sub> SYSTEMS IN REACTION OF SELECTIVE HYDROGENATION OF $\alpha,\beta$ -UNSATURATED ALDEHYDES IN A GAS PHASE .....	197
<b>OP-II-9</b> <u>Zakumbaeva G.D.</u> , <u>Brodskii A.R.</u> , <u>Gazizova A.D.</u> , <u>Zhumabekova A.K.</u> , <u>Yaskevich V.I.</u>	
MECHANISM OF N-HEXANE CONVERSION OVER ZEOLITE PROMOTED Fe-Pt-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYST .....	200
<b>OP-II-10</b> <u>Karski S.</u> , <u>Witońska I.</u> , <u>Goluchowska J.</u>	
KINETICS OF AQUEOUS NITRATE SOLUTIONS HYDROGENATION OVER Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AND Rh-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYSTS .....	204
<b>OP-II-11</b> <u>Kogan V.M.</u>	
THE MECHANISMS OF S-CONTAINING COMPOUNDS HDS OVER TRANSITION METAL SULFIDES: THE PRESENT-DAY STATE OF THE PROBLEM AND PRACTICAL APPLICATION OF RECENT FINDINGS TO CATALYST DESIGN .....	206

<b>OP-II-12 <u>Lavrenov A.V.</u>, Duplyakin V.K., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S.</b> PECULIARITIES OF DEACTIVATION OF ZIRCONIUM SULFATE CATALYSTS FOR ISOBUTANE ALKYLATION WITH BUTENES .....	210
<b>OP-II-13 <u>Lefedova O.V.</u>, Ulitin M.V., Lukin M.V., Smirnova I.V.</b> ROLE OF THE SOLVENT IN THE REACTIONS OF HYDROGENATION OF SUBSTITUTED NITRO- AND AZOBENZENES .....	213
<b>OP-II-14 <u>Polimbetova G.S.</u>, <u>Aleshkova M.M.</u>, Ibraimova Zh.U., Borangazieva A.K., Bugubaeva G.O.</b> KINETICS AND MECHANISM OF PHOSPHORUS AND PHOSPHIDE OXIDATIVE ALCOXYLATION IN THE PRESENCE OF FeX <sub>3</sub> -I <sub>2</sub> CATALYTIC SYSTEM .....	215
<b>OP-II-15 <u>Bryliakov K.P.</u>, Nuzhdin A.L., Talsi E.P.</b> RECENT ADVANCES IN METAL CATALYZED ASYMMETRIC SULFOXIDATIONS .....	218
<b>OP-II-16 <u>Volkova G.G.</u>, Plyasova L.M., Budneva A.A., Paukshtis E.A., Maksimovskaya R.I.</b> HALIDE-FREE CARBONYLATION OF DIMETHYL ETHER. STUDY OF SUPERACID AND CATALYTIC PROPERTIES OF Rh/Cs <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> SYSTEMS .....	220
<b>OP-II-17 Gusev O.V.</b> MECHANISM OF ETHYLENE METHOXYCARBONYLATION REACTION CATALYZED BY PALLADIUM(II) COMPLEXES WITH 1,1'-BIS(PHOSPHINO)METALLOCENES LIGANDS .....	223
<b>OP-II-18 <u>Zhizhina E.G.</u>, Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I.</b> MECHANISM OF LIQUID-PHASE CATALYTIC OXIDATION OF n-BUTYLENES TO METHYLETHYLKETONE .....	225
<b>OP-II-19 <u>Zhizhina E.G.</u>, Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I.</b> Mo-V-PHOSPHORIC HETEROPOLY ACIDS AS CATALYSTS IN SYNTHESES OF E AND K VITAMINS.....	228
<b>OP-II-20 Khenkin A.M.</b> OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS CATALYZED BY POLYOXOPHOSPHOVANADOMOLYBDATE H <sub>5</sub> PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> : MECHANISTIC INSIGHTS .....	232
<b>OP-II-21 Mikaelyan A.R.</b> THE COMPLEX CATALYSTS BASED ON Cu <sup>+</sup> /Cu <sup>+2</sup> RED-OX SYSTEM IN THE REACTION OF INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF POLYHALOGENOLEFINIC ACIDS .....	234
<b>OP-II-22 <u>Pai Z.P.</u>, Berdnikova P.V., Khlebnikova T.B., Tolstikov A.G.</b> OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS BASED ON PEROXOPOLYOXOTUNGSTATES .....	238
<b>OP-II-23 <u>Chepaikin E.G.</u>, Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A., Gekhman A.E., Moiseev I.I., Moiseeva N.I.</b> MECHANISM OF ACTIVATION AND FUNCTIONALIZATION OF SATURATED HYDROCARBONS BY RHODIUM-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS IN THE PRESENCE OF DIOXYGEN AND REDUCING AGENTS .....	241

<b>OP-II-24</b> <b><u>Starodubtseva E.V.</u>, Turova O.V., Vinogradov M.G., Ferapontov V.A.</b> ASYMMETRIC DEUTERATION OF METHYL LEVULINATE CATALYZED BY Ru(II)-(S)-BINAP-HCl SYSTEM IN PROTIC SOLVENTS .....	244
<b>OP-II-25</b> <b>Malacea R., E. Le Roux, Manoury E., <u>Poli R.</u>, Gonsalvi L., Peruzzini M.</b> ASYMMETRIC HYDROGENATION OF KETONES CATALYZED BY CHIRAL PLANAR PHOSPHINE THIOETHER IRIIDIUM COMPLEXES.....	247
<b>OP-II-26</b> <b><u>Bachurikhin A.L.</u>, Mortikov E.S.</b> MECHANISM OF TRIMETHYLPENTANE AND DIMETHYLHEXANE GENERATION UPON ALKYLATION OF N- AND ISOBUTANE WITH N-BUTENES-2 IN THE PRESENCE OF X- FAUJASITE IN LANTHANUM-CALCIUM FORM .....	249
<b>OP-II-27</b> <b><u>Evstigneeva E.M.</u>, Leontjeva S.V., Manulik O.S., Bobkova E.N., Flid V.R.</b> CATALYTIC ALLYLATION OF OXO- AND AZA- DERIVATIVES OF NORBORNENE .....	252
<b>OP-II-28</b> <b>Kuznetsova S.A., <u>Kuznetsov B.N.</u></b> CATALYSIS OF LIGNIN OXIDATIVE DESTRUCTION IN THE MEDIUM “ACETIC ACID – HYDROGEN PEROXIDE – WATER” .....	254
<b>OP-II-29</b> <b><u>Molchanov V.V.</u>, Goidin V.V., Buyanov R.A.</b> THE CATALYTIC ACTION OF AMMONIA AT THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF HYDRIDE OF MAGNESIUM INTERMETALLIDE.....	257
<b>OP-II-30</b> <b><u>Petrov L.V.</u>, Soljanikov V.M.</b> THE KINETICS AND MECHANISM OF P-TOLUENESULFONIC ACID CATALYZED OXIDATION OF STYRENE EPOXIDE WITH OXYGEN.....	261
<b>OP-II-31</b> <b><u>Simakova I.L.</u>, Simonov M.N., Demeshkina M.P., Minyukova T.P., Khassin A.A., Yurieva T.M.</b> CATALYTIC REDUCTION OF $\alpha$ -HYDROXYPROPIONIC ACID TO PROPYLENE GLYCOL OVER REDUCED COPPER-CONTAINING CATALYST .....	264
<b>OP-II-32</b> <b>Ishmiyarov M.Kh., Smirnov V.K., Kadnikov V.L., Irisova K.N., Talisman E.L., <u>Galiev R.F.</u></b> TRANSFORMATION OF SULFUR ORGANIC COMPOUNDS IN HYDROREFINING OF STRAIGHT-RUN AND SECONDARY OIL DISTILLATES.....	267
<b>OP-II-33</b> <b>Kairbekov G.K., <u>Aybakirov E.A.</u>, Eshova G.T., Miltikbaieva G.K.</b> CATALYTIC COALS PROCESSING INTO LIQUID FUEL: MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF COALS.....	270
<b>OP-II-34</b> <b><u>Travert A.</u>, Can F., Mahjoubi F., Maugé F., Hu R., Wormsbecher R.F.</b> FCC GASOLINE SULFUR REDUCTION ADDITIVES: ACTIVITY AND MECHANISMS.....	273
<b>OP-II-35</b> <b><u>Flid V.R.</u>, Dmitriev D.V., Leont'eva S.V., Katsman E.A.</b> NOVEL HETEROGENIZED NICKEL CATALYSTS IN THE REACTIONS WITH NORBORNADIENE PARTICIPATION.....	275
<b>OP-II-36</b> <b><u>Suprun W.Ya.</u>, Sadovskaya E.M., Papp H., Eberle H.-J., Rüdinger C.</b> INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF OXIDATION OF 1-BUTENE OVER A VO <sub>x</sub> -TiO <sub>2</sub> -CATALYST IN THE PRESENCE OF WATER .....	278

<b>OP-II-37</b> <u>Балаев А.В.</u> , Григорьева Н.Г., Хазипова А.Н., Галляутдинова Р.Р., Кутепов Б.И. DISCRIMINATION OF KINETIC MODELS OF THE $\alpha$ -METHYLSTYRENE OLIGOMERIZATION PROCESS .....	281
<b>OP-II-38</b> <u>Belokon Yu.N.</u> , <u>Gagieva S.Ch.</u> , <u>Tuskaev V.A.</u> , <u>Sukhova T.A.</u> , <u>Bravaya N.M.</u> , <u>Bulychev B.M.</u> NEW COMPLEX COMPOUNDS OF Ti(IV) WITH AMINO-BIS(1,1-DIPHENYL ETHANOL) DERIVATIVES – CATALYSTS FOR OLEFINS POLYMERIZATION .....	284
<b>OP-II-39</b> <u>Davletbaeva I.M.</u> , <u>Shkodich V.F.</u> , <u>Gumerov A.M.</u> , <u>Achmetshina A.I.</u> STUDYING OF AROMATIC ISOCYANATES POLYMERIZATION BY THE ANIONIC MECHANISM .....	286
<b>OP-II-40</b> <u>Mushina E.A.</u> , <u>Smetannikov O.V.</u> , <u>Chinova M.S.</u> , <u>Podolsky Yu.Ya.</u> , <u>Antipov E.M.</u> , <u>Frolov V.M.</u> TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS IN THE PROCESSES OF OLEFINS AND DIENES POLYMERIZATION .....	289
<b>OP-II-41</b> <u>Nasirov F.A.</u> , <u>Novruzova F.M.</u> , <u>Azizov A.H.</u> , <u>Janibeyov N.F.</u> MECHANISM OF BUTADIENE POLYMERIZATION OVER BIFUNCTIONAL NICKEL AND COBALT CONTAINING CATALYTIC DITHIOSYSTEMS .....	291
<b>OP-II-42</b> <u>Sedov I.V.</u> , <u>Matkovskii P.E.</u> , <u>Aldoshin S.M.</u> , <u>Makhaev V.D.</u> , <u>Russiyan L.N.</u> , <u>Startseva G.P.</u> , <u>Zlobinskii Yu.I.</u> , <u>Ahn Ki Lee</u> , <u>Bo Geung Song</u> POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE BY THE SOLUBLE CATALYTIC SYSTEM (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Zr – MAO .....	294
<b>OP-II-43</b> <u>Sigaeva N.N.</u> , <u>Saitova F.F.</u> , <u>Glukhov E.A.</u> , <u>Monakov Yu.B.</u> KINETIC NONUNIFORMITY OF ACTIVE CENTERS OF Ti-CONTAINING ION COORDINATED CATALYTIC SYSTEMS IN ISOPRENE POLYMERIZATION .....	296
<b>OP-II-44</b> <u>Tsvetkov O.N.</u> MECHANISMS OF HIGHER $\alpha$ -OLEFINS CATIONIC OLIGOMERISATION .....	299
<b>OP-II-45</b> <u>Belov G.P.</u> HOMOGENEOUS CATALYSIS OF THE REACTIONS OF SYNTHESIS OF ALTERNATING COPOLYMERS OF CARBON MONOXIDE WITH OLEFINS AND DIENES .....	302

### Section III. Methods of Investigation of the Mechanism of Catalytic Reactions

<b>OP-III-1</b> <u>Azatyany V.V.</u> , <u>Dzotsenidze Z.G.</u> , <u>Kokochashvili T.V.</u> HETEROGENEOUS STAGES UNDER IGNITION LIMIT OF HYDROGEN AND CARBON OXIDE OXIDATION REACTIONS .....	304
<b>OP-III-2</b> <u>Vimont A.</u> , <u>Thibault-Starzyk F.</u> , <u>Jacquot R.</u> OPERANDO INFRARED STUDY OF THE DEACTIVATION OF BETA ZEOLITE IN ACETYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS BY ACETIC ANHYDRIDE .....	309

<b>OP-III-3</b> <u>Vorontsova I.K.</u> , <u>Abronin I.A.</u> , <u>Mikheikin I.D.</u> ACTIVE SITES, INTERMEDIATES, ADSORPTION AND ELEMENTARY TRANSFORMATIONS ON THE SURFACE OF OXIDE CATALYSTS. THEORETICAL INVESTIGATION .....	312
<b>OP-III-4</b> <u>Danilova I.G.</u> , <u>Paukshtis E.A.</u> , <u>Budneva A.A.</u> , <u>Kutsenogij K.P.</u> , <u>Kutsenogij P.K.</u> FTIR <i>IN SITU</i> TO STUDY HYDROCARBON ADSORPTION AND TRANSFORMATION ON ZEOLITES AND OXIDE CATALYSTS IN FEASIBLE CONDITIONS .....	314
<b>OP-III-5</b> <u>Kushko A.O.</u> , <u>Shamota T.V.</u> , <u>Tanin V.A.</u> DFT QUANTUM-CHEMICAL STUDY ON MECHANISM OF ASYMMETRIC REDUCTION OF KETONES OVER CHIRAL ADAMANTANE CONTAINING 1,3,2-OXAZABOROLIDINES.....	316
<b>OP-III-6</b> <u>Tanin V.A.</u> , <u>Shamota T.V.</u> , <u>Kushko A.O.</u> , <u>Sychev M.V.</u> QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THERMODYNAMICS OF N-, O- AND N,O- COMPLEXATION OF BICYCLIC 1,3,2-OXAZABOROLIDINES WITH BORANE .....	319
<b>OP-III-7</b> <u>Trifonov R.E.</u> , <u>Ostrovskii V.A.</u> PROTOLYTIC EQUILIBRIA OF NITROGEN-CONTAINING HETEROAROMATIC COMPOUNDS .....	322
<b>OP-III-8</b> <u>Skornikova S.A.</u> , <u>Latysheva L.E.</u> , <u>Slepneva I.N.</u> , <u>Kopylov S.E.</u> , <u>Kushnarev D.F.</u> , <u>Reznichenko I.D.</u> , <u>Shmidt F.K.</u> THE INVESTIGATION OF ALKYL BENZENES DISPROPORTIONATION OVER HIGH SILICA ZEOLITES BY METHOD OF TRACER ATOMS .....	324
<b>OP-III-9</b> <u>Mikhailov M.N.</u> , <u>Zhidomirov G.M.</u> , <u>Kustov L.M.</u> QUANTUM CHEMICAL STUDY OF REVERSE SPILLOVER OF HYDROGEN IN THE Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SYSTEM .....	326
<b>OP-III-10</b> <u>Myshlyavtsev A.V.</u> , <u>Myshlyavtseva M.D.</u> NON-IDEALITY OF ADSORBED OVERLAYER AND SELF-SUSTAINED OSCILLATIONS FOR LANGMUIR-HINSHELWOOD MECHANISM .....	329
<b>OP-III-11</b> <u>Tsyganenko A.A.</u> , <u>Kondratieva E.V.</u> , <u>Yanko V.S.</u> THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS AND INTEGRAL ABSORPTION COEFFICIENT OF ADSORBED CO .....	332
<b>OP-III-12</b> <u>Abzalilova L.R.</u> , <u>Gubaidullin I.M.</u> , <u>Spivak S.I.</u> INFORMATION SYSTEM OF THE ANALYSIS OF MECHANISMS OF COMPLEX REACTIONS ON THE EXAMPLE OF HYDROALUMINATION OF OLEFINS .....	335
<b>OP-III-13</b> <u>Aydeev V.I.</u> , <u>Kovalchuk V.I.</u> , <u>Zhidomirov G.M.</u> , <u>Julie L. d'Itri</u> MOLECULAR MECHANISM OF 1,2-DICHLOROETHANE DECHLORINATION OVER Cu AND Cu-Pt CATALYSTS. DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY .....	338
<b>OP-III-14</b> <u>Golodov V.A.</u> SYNERGISTIC PHENOMENA IN CATALYSIS: CLASSES OF SYNERGISM.....	341
<b>OP-III-15</b> <u>Shachenkova L.N.</u> , <u>Cherches B.Kh.</u> , <u>Yegiazarov Yu.G.</u> CATALYTIC ACTIVITY OF SAMPLES OF THE SULFOCATIONITE FIBAN K-1 WITH THE DIFFERENT DEGREE OF HYDRATION IN SYNTHESIS OF METHYL- <i>TERT</i> -AMYL ETHER .....	343



<b>OP-III-16</b> <b><u>Beloshapkin S.</u></b> , <b>Zemlianov D.</b> , <b>Kaichev V.</b> , <b>Hodnett B.K.</b> , <b>O'Mahony L.</b> , <b>Knop-Gericke A.</b> , <b>Schlogl R.</b> XPS AND NEXAFS IN-SITU INVESTIGATION OF VPO PRECURSOR ACTIVATION.....	346
<b>OP-III-17</b> <b>Vovk E.I.</b> , <b>Smirnov M.Yu.</b> , <b>Prosvirin I.P.</b> , <b>Moroz B.L.</b> , <b>Pyryaev P.A.</b> , <b>Kalinlin A.V.</b> , <b>Bukhtiyarov V.I.</b> THERMAL STABILITY OF GOLD NANOPARTICLES IN Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AND Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MODEL CATALYSTS FOR CO OXIDATION .....	348
<b>OP-III-18</b> <b><u>Gorodetskii V.V.</u></b> , <b>Nieuwenhuys B.E.</b> MECHANISM FOR CHEMICAL WAVE PROPAGATION IN CATALYTIC REACTIONS ON PLATINUM GROUP METALS.....	351
<b>OP-III-19</b> <b><u>Kaichev V.V.</u></b> , <b>Prosvirin I.P.</b> , <b>Bukhtiyarov V.I.</b> THE MECHANISM OF CATALYTIC METHANOL CONVERSION ON PALLADIUM. <i>IN SITU</i> STUDY BY XPS AND MASS SPECTROMETRY .....	355
<b>OP-III-20</b> <b>Stadnichenko A.I.</b> , <b><u>Boronin A.I.</u></b> THE ADSORBED OXYGEN SPECIES ON THE POLYCRYSTALLINE GOLD SURFACE STUDIED BY XPS AND TDS.....	358
<b>OP-III-21</b> <b><u>Matveev A.V.</u></b> , <b>Weststrate C.J.</b> , <b>Carabineiro S.A.C.</b> , <b>Bakker J.W.</b> , <b>Baraldi A.</b> , <b>Gorodetskii V.V.</b> , <b>Nieuwenhuys B.E.</b> THE MECHANISM OF AMMONIA OXIDATION ON SINGLE CRYSTALS OF Pt-GROUP METALS .....	361
<b>OP-III-22</b> <b><u>Nartova A.V.</u></b> , <b>Kvon R.I.</b> , <b>Beck I.E.</b> , <b>Loginov B.A.</b> , <b>Bukhtiyarov V.I.</b> STM/XPS STUDY OF MODEL CATALYSTS Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PREPARED BY “WET CHEMISTRY” METHODS .....	364
<b>OP-III-23</b> <b>Porsin A.V.</b> , <b>Denisov S.P.</b> , <b>Danchenko N.M.</b> , <b>Alikin E.A.</b> , <b>Smirnov M.Yu.</b> , <b>Rogov V.A.</b> , <b>Bukhtiyarov V.I.</b> OXYGEN STORAGE CAPACITY OF Ce <sub>x</sub> M <sub>y</sub> O <sub>2</sub> OXIDES STUDIED BY TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION METHOD AND IN THE CO OXIDATION REACTION.....	367
<b>OP-III-24</b> <b><u>Prosvirin I.P.</u></b> , <b>Sergey E.F.</b> , <b>Bukhtiyarov V.I.</b> <i>IN SITU</i> GAS-PHASE X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF PARTIAL OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE OVER COPPER.....	370
<b>OP-III-25</b> <b>Saab E.</b> , <b><u>Abi-Aad E.</u></b> , <b>Bokova M.N.</b> , <b>Zhilinskaya E.A.</b> , <b>Aboukaïs A.</b> EPR STUDY OF CARBON BLACK OXIDATION MECHANISM IN LOOSE AND TIGHT CONTACT WITH Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AND CeO <sub>2</sub> CATALYSTS.....	373
<b>OP-III-26</b> <b><u>Bol'shakov A.M.</u></b> , <b>Gavrichev K.C.</b> , <b>Danchenko N.M.</b> , <b>Denisov S.P.</b> , <b>Porsin A.V.</b> , <b><u>Bol'shakova L.D.</u></b> OSCILLATORY REACTIONS OF NO <sub>x</sub> , CO AND HC CONVERSION OVER Pt-Rh CATALYST IN THE PRESENCE OF LEAD OXIDES .....	375
<b>OP-III-27</b> <b><u>Salanov A.N.</u></b> , <b>Titkov A.I.</b> , <b>Bibin V.N.</b> EFFECT OF THE Pd(110) SURFACE RECONSTRUCTION ON KINETICS OF CO OXIDATION BY OXYGEN.....	377

<b>OP-III-28 <u>Smirnov M.Yu., Zemlianov D.Y.</u></b> STUDIES OF THE MECHANISM OF THE NO+H <sub>2</sub> REACTION ON A Pt(100)-HEX SURFACE UNDER A NON-UNIFORM SPATIAL DISTRIBUTION OF THE REACTANTS OVER THE SURFACE.....	380
<b>OP-III-29 <u>Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Zakirova A.G., Tretyakov V.F., Lermontov A.C., Mastyunina T.N., Demichev T.A.</u></b> THE NATURE OF THE SYNERGY AND THE MECHANISM OF SELECTIVE NO <sub>x</sub> REDUCTION BY PROPANE OVER MECHANICAL MIXTURE OF OXIDE CATALYSTS.....	383
<b>OP-III-30 <u>Maniecki T.P., Stadnichenko A.I., Maniukiewicz W., Bawolak K., Boronin A.I., Jóźwiak W.K.</u></b> ACTIVE PHASE TRANSFORMATION ON SURFACE OF SUPPORTED Ni-Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYST DURING PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS.....	386
<b>OP-III-31 <u>Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Goncharov V.B., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S., Mirodatos C.</u></b> STUDY OF THE MECHANISM OF SELECTIVE CATALYTIC NO REDUCTION WITH METHANE OVER Co-ZSM-5 AND FIBERGLASS BASED CATALYSTS .....	389
<b>OP-III-32 <u>Sinev M.Yu.</u></b> ORGANISED CATALYTIC LAYERS: MICRO-KINETIC AND MASS-TRANSFER BASED APPROACH TO EFFICIENT CONVERSION OF LIGHT ALKANES.....	391
<b>OP-III-33 <u>Slinko M.M., Korchak V.N., Peskov N.V.</u></b> MATHEMATICAL MODEL OF THE OSCILLATORY BEHAVIOUR DURING METHANE OXIDATION OVER Ni CATALYSTS .....	394
<b>OP-III-34 <u>Chernavskii P.A., Perov N.S., Lunin V.V.</u></b> APPLICATION OF MAGNETIC METHODS "IN SITU" FOR INVESTIGATION OF SUPPORTED METAL-CATALYSTS OF Fe-SUB-GROUP .....	397
<b>OP-III-35 <u>Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D., Zhyrtbaeva A.A., Shlygina I.A.</u></b> THE MECHANISM OF THE CO <sub>2</sub> AND CH <sub>4</sub> INTERACTION ON Ru-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	399
<b>OP-III-36 <u>Lysova A.A., Koptyug I.V., Kulikov A.V.<sup>1</sup>, Kirillov V.A., Sagdeev R.Z., Parmon V.N.</u></b> APPLICATION OF MULTINUCLEAR NMR IMAGING AND SOLID STATE NMR IMAGING IN CATALYSIS AND RELATED FIELDS .....	402
<b>OP-III-37 <u>Elokhin V.I., Kovalyov E.V., Myshlyavtsev A.V.</u></b> STOCHASTIC MODELING OF ADSORPTION AND REACTION PERFORMANCE ON THE SUPPORTED NANOPARTICLES .....	405
<b>OP-III-38 <u>Kostin A.V., Yanovich A.A., Ivanov T.V., Kharlamov V.F.</u></b> METHODS FOR INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF MOLECULES STABILIZATION UPON HETEROGENEOUS CHEMICAL REACTIONS ON THE SOLID-GAS INTERFACE	408
<b>OP-III-39 <u>Sadykov R.A., Petrov P.N., Shaibakova M.G., Titova I.G.</u></b> CIDNP IN ANALYSIS OF RADICAL STAGES IN DEHALOGENATION REACTIONS BY ORGANOALUMINUM COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL COMPLEXES .....	410

<b>OP-III-40</b> <b><u>Saraev V.V.</u>, Kraikovskii P.B., Vilms A.I., Zelinskii S.N., Matveev D.A., Fedonina A.A., Kuzakov A.S., Lammertsma K.</b>	
CYCLIC TRIMERIZATION AND LINEAR OLIGOMERIZATION OF ALKYNES BY (MONOCYCLOPENTADIENYL)NICKEL(I) COMPLEXES.....	413
<b>OP-III-41</b> <b>Kuz'min A.E.</b>	
EMPIRICAL CALCULATIONS OF CO AND CH <sub>3</sub> ADSORPTION ENERGIES FOR NON-IDEAL METAL SURFACES.....	415
<b>Section of the Young Scientists</b> .....	417
<b>YP-1</b> <b>Boyarskiy V.P., Polyakova S.M., <u>Larionov E.V.</u>, Zhesko T.E.</b>	
MECHANISM OF ARYLHALIDES CATALYTIC CARBONYLATION WITH MODIFIED COBALT CARBONYL.....	419
<b>YP-2</b> <b><u>Vildanova R.F.</u>, Pechatkina S.V., Marchenko Yu.E., Parfenova L.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M.</b>	
HYDROALUMINATION OF β-PINENE BY NEW REAGENT [Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>2</sub> ·ClAlEt <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	422
<b>YP-3</b> <b><u>Voevodskaya E.A.</u>, Zhanavskii L.N., Bulanov V.N., Molokova L.Ya., Shvets V.F.</b>	
INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CATALYST'S GRAIN SIZE AND PORE DIAMETER ON THE RATE AND SELECTIVITY OF THE PROCESS OF PARADICHLOROBENZENE SYNTHESIS.....	425
<b>YP-4</b> <b>Grinberg E.E., Strel'nikova I.E., Ivanov S.V., <u>Baranov K.V.</u>, Bessarabov A.M., Rakhlin V.I., Voronkov M.G.</b>	
CATALYTIC SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOTRIALKOXYGERMANES.....	428
<b>YP-5</b> <b><u>Zavelev D.E.</u>, Tsodikov M.V., Zhidomirov G.M., Navio J.A.</b>	
QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF CLUSTER MODELS OF PHOSPHORUS-TITANIUM OXIDE CATALYSTS.....	430
<b>YP-6</b> <b><u>Koklin A.E.</u>, Bogdan V.I., Kazansky V.B.</b>	
N-PENTANE ISOMERIZATION AT THE SUPERCRITICAL CONDITIONS.....	433
<b>YP-7</b> <b><u>Ledenev I.A.</u>, Lozovsky A.V., Prihod'ko R.V., Sychev M.V., Goncharuk V.V.</b>	
CYCLOHEXANOL CONVERSION OVER CU-CONTAINING SYNTHETIC SMECTITES.....	435
<b>YP-8</b> <b><u>Orlov N.V.</u>, Ananikov V.P., Beletskaya I.P.</b>	
Ni(II) COMPLEXES – EFFICIENT CATALYSTS FOR SELECTIVE ARYLTHIOLS ADDITION TO ALKYNES.....	438
<b>YP-9</b> <b><u>Slobodyanyuk I.O.</u>, Didenko O.Z.</b>	
SYNTHESIS OF NANOSIZED ZnO/MgO SYSTEMS AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES.....	440
<b>YP-10</b> <b><u>Stadnichenko A.I.</u>, Boronin A.I., Koscheev S.V.</b>	
XPS STUDY OF OXYGEN ADSORPTION ON THE GOLD POLYCRYSTALLINE SURFACE FROM THE GAS MIXTURES.....	442

<b>YP-11</b>	<b><u>Tokarev A.V.</u>, Murzina E.V., Kustov L.M., Kuusisto J., Mikkola J.-P., Murzin D.Yu.</b>	
	STUDIES OF SELECTIVE HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS WITH “ <i>IN SITU</i> ” CATALYST POTENTIAL MEASUREMENTS.....	445
<b>YP-12</b>	<b><u>Shtertser N.V.</u>, Minyukova T.P., Davydova L.P., Khassin A.A., J.C. van den Heuvel, Yurieva T.M.</b>	
	WHEATHER THE ABILITY OF REVERSIBLE RED-OX TRANSFORMATION IS AN ESSENTIAL FEATURE OF METALLIC COPPER PROVIDING METHANOL SYNTHESIS? .....	448
<b>YP-13</b>	<b>Jozwiak W.K., <u>Kaczmarek E.</u>, Ignaczak W.</b>	
	CATALYTIC ACTIVITY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Au/TiO <sub>2</sub> SYSTEMS FOR CO OXIDATION .....	451
<b>Content</b>	.....	454

VII РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"  
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)

VII Conference  
"MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS"

ABSTRACTS  
Volume 1

Editor: Professor Valentin N. Parmon,  
Professor Valerii I. Bukhtiyarov

The most of abstract are printed as presented in camera-ready texts and all responsibilities we address to the authors. Some abstracts underwent a correction of misprints and rather mild editing procedure.

Compilers:	Lyudmila Ya. Startseva Elena L. Mikhailenko
Computer processing of text:	Yulia V. Klimova
Cover design and disk maker	<a href="#">Aleksey A. Spiridonov</a>